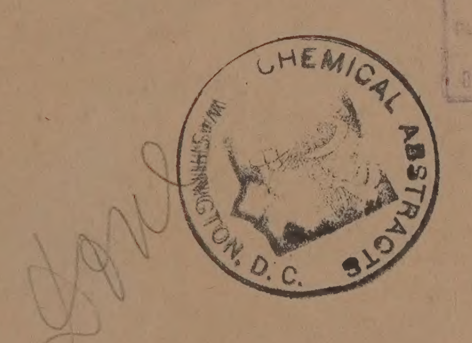
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 1

ЯНВАРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 21/I-1959 г. Т-01521 Формат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 5 3/4
Печ. л. 15,75 Уч-изд. л. 17,2 Тираж 3225 экз. Заказ 1145

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

1127

В. С. МОЛЧАНОВ и Н. Е. ПРИХИДЬКО

КОРРОЗИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 5. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ НА СТЕПЕНЬ РАЗРУШЕНИЯ СТЕКЛА

В процессе коррозии силикатных стекол щелочными растворами кремнезем под действием гидроксильных ионов переходит в раствор в виде мало полимеризованных силикатных анионов. Если для разрушения стекла применены гидроокиси натрия или калия — металлов, не образующих малорастворимые силикаты,— то переходящие из стекла в раствор силикатные ионы остаются в нем. Катионы, входившие в состав разрушаемого стекла, в большинстве случаев также переходят в раствор в виде растворимых гидроокисей, алюминатов и т. п. и сравнительно редко наблюдается образование нерастворимых продуктов разрушения.

Исходя из этого общего представления о механизме коррозии силикатных стекол щелочными растворами, можно было предполагать, что разрушение будет пропорционально концентрации действующей на стекло щелочи. Такое предположение подкреплялось результатами исследований [1, 2], в которых было показано, что с ростом концентрации щелочи, действующей на кристаллические модификации кремнезема, его переход в раствор все усиливается. Известные к настоящему времени исследования силикатных стекол на щелочеустойчивость, в полном согласии друг с другом, подтверждают непрерывное усиление разрушения с увеличением концентрации щелочи, при том обязательном условии, что применяются растворы не крепче 0,5—1,0 N. Точная форма этой зависимости по Бергеру и Геффкену [3] отвечает уравнению адсорбции Лангмюра. Мураками и Суцуока [4] считают, что разрушение нарастает пропорционально логарифму концентрации. Однако для области растворов, более концентрированных, чем однонормальный, представляющих часто большой практический интерес, различные авторы дают указанной зависимости противоречивые характеристики. Бергер и Геффкен [3] считали, что начиная с некоторой концентрации раствора щелочи разрушение любого стекла должно ничтожно зависеть от этого фактора. Независимость разрушения от концентрации они рассматривали естественно вытекающей из развитой ими гипотезы о сорбции гидроксильных ионов на активных точках поверхности стекла. Число активных сорбционных центров не безгранично, и начиная с некоторой концентрации щелочи все такие точки окажутся занятыми и скорость разрушения будет определяться только скоростью освобождения их за счет распада нестойких адсорбционных соединений, а не скоростью подвода новых OH'-ионов, т. е. не концентрацией щелочи.

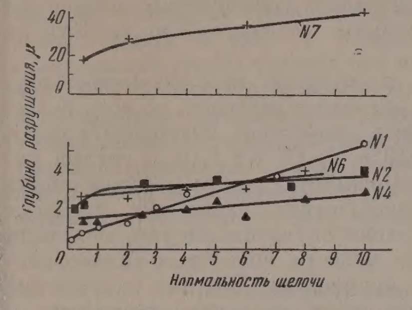
Дальнейшие исследования показали, что выводы Бергера и Геффкена не имеют того общего характера, который им приписывали авторы. Оказалось, что кварцевое стекло, так же как и упомянутые выше кристаллические формы кремнезема, разрушается без замедления, с тем большей скоростью, чем больше концентрация применяемого раствора щелочи (до 10 N). Это показали, например, наши опыты [5]. Далее установлено, что схеме Бергера и Геффкена противоречит поведение не только квар-

Таблица 1

Влияние концентрации щелочи на величину разрушения стекол

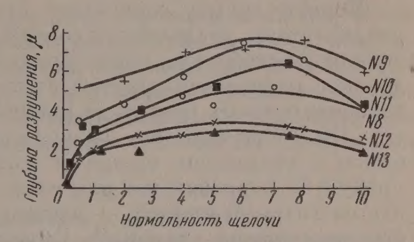
№ по пор.	Обозначение, тип или состав стекла	Нормальность раствора щелочи												
		0,1	0,5	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	7,5	8,0	10,0
	Стекла I группы													
1	Кварцевое оптическое	0,4	0,8	1,0	1,2	—	2,0	2,8	—	—	3,7	—	—	5,4
2	13 Na_2O·87 SiO_2 (мол. %)	2,0	2,3	—	—	3,3	—	—	3,5	—	—	3,2	—	4,0
3	13 Na_2O·12 MgO·75 SiO_2	—	1,4	2,0	—	2,0	—	1,7	1,6	2,3	—	—	2,3	3,0
4	13 Na_2O·17 MgO·70 SiO_2	—	1,4	1,3	—	1,7	—	2,0	2,6	1,6	—	—	2,6	3,0
5	13 Na_2O·27 MgO·60 SiO_2	—	1,5	1,9	—	1,7	—	—	1,7	—	—	—	1,8	—
6	К8 боросиликатное, оптическое	—	2,6	—	2,5	—	—	2,3	—	3,1	—	—	4,0	—
7	02 боросурмяносиликатное оптическое	—	17,3	—	27,8	—	—	—	—	35,0	—	—	—	42,0
	Стекла II группы													
8	Ф1 флинт оптический	—	2,4	—	—	—	—	4,7	4,3	—	5,1	—	—	4,1
9	ТФ5 тяжелый флинт	—	5,1	—	5,6	—	—	7,0	—	7,2	—	—	7,6	6,0
10	Бисиликат свинца	—	3,4	—	4,3	—	—	5,8	—	7,5	—	—	6,8	5,0
11	13 Na_2O·32 ZnO·55 SiO_2	1,3	3,5	3,0	—	4,1	—	—	5,3	—	—	6,7	—	4,7
12	13 Na_2O·32 CdO·55 SiO_2	0,2	1,5	2,0	—	2,8	—	2,8	3,4	—	—	3,2	3,0	2,7
13	13 Na_2O·32 MgO·55 SiO_2	0,1	1,9	2,0	—	1,9	—	—	3,0	—	—	2,9	—	2,0
	Стекла III группы													
14	Электродное Мак-Иннеса —	—	2,3	—	—	2,2	—	—	2,3	—	2,3	—	—	—
15	13 Na_2O·5 CaO·82 SiO_2	—	1,5	1,3	2,0	0,9	—	—	0,9	1,8	—	—	—	1,7
16	13 NaO_2·12 CaO·75 SiO_2	—	0,9	0,9	—	1,4	1,0	—	1,7	0,9	—	—	—	1,2
17	13 Na_2O·17 CaO·70 SiO_2	—	1,1	1,3	—	1,3	—	—	—	—	—	—	—	1,2
18	13 Na_2O·22 CaO·65 SiO_2	—	1,4	1,4	—	1,0	—	—	1,4	—	—	—	—	0,9
19	13 Na_2O·27 CaO·60 SiO_2	—	1,6	1,1	—	1,2	—	—	1,5	—	—	—	—	1,2
20	13 Na_2O·32 CaO·55 SiO_2	1,0	1,6	1,5	—	1,1	—	—	1,6	—	—	1,6	—	1,6
21	13 Na_2O·32 SrO·55 SiO_2	—	2,6	—	—	2,2	—	—	2,0	—	—	2,7	—	2,5
22	13 Na_2O·32 BaO·55 SiO_2	—	—	3,1	—	2,6	—	—	2,9	—	—	2,4	—	3,5

цевого стекла, но и некоторых сложных стекол. Именно, опытами Тарнополя и Юнга [6], Молчанова и Озерецковской [7] было установлено, что натриево-кальциевое стекло (типа оконного), флинт-ТФ5 в концентрированных растворах разрушаются медленней, чем в средних (например,



Фиг. 1. Влияние концентрации щелочи на глубину разрушения стекол I группы:

№ 1— кварцевое, № 2— натриевое; № 4— натриево-магниевое № 6— К8; № 7— 02;

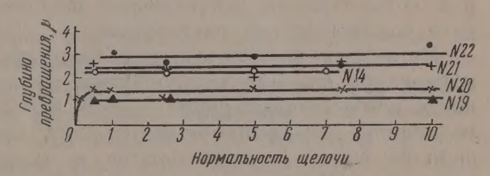


Фиг. 2. Влияние концентрации щелочи на глубину разрушения стекол II группы:

№ 8—Ф1; № 9—ТФ5; № 10— бисиликат; № 11— цинковое; № 12— кадмиевое; № 13— магниевое

5 N), и для них кривые «степень разрушения — концентрация щелочи» характерны наличием максимума. Все это наталкивало на предположение, что концентрационная зависимость разрушения силикатных стекол щелочами является функцией химического состава первых. Здесь следует напомнить опыты Дуброво и Шмидта [8], хотя они проводились с растворами слабее однонормального.

Они изучили влияние концентрации щелочи (в области от 0,01—1,0 N) на разрушение стеклообразного бисиликата натрия и на кремнеземный остаток от того же стекла, получаемый действием соляной кислоты. Если разрушение первого почти не зависит от концентрации щелочи, то второй, напротив, разрушается тем сильнее, чем выше концентрация.



Фиг. 3. Влияние концентрации щелочи на глубину разрушения стекол III группы:

№ 14 — стекло Мак-Иннеса; № 19 — кальциевое; № 20—кальциевое; № 21—стронциевое; № 22—бариевое

Чтобы уточнить влияние состава стекла на вид концентрационной зависимости разрушения щелочами, нами была исследована коррозия стекол различных типов в широкой области концентраций щелочного раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние концентрации щелочи на величину разрушения стекол было оценено путем измерения толщины растворенных слоев стекла при помощи ранее описанной интерферометрической методики [5], при соблюдении следующих условий: разрушающий реактив — раствор едкого натра с концентрацией от 0,5 до 10 N, имеющий температуру 90°; объем раствора 950 *мл*, время действия 4 часа; скорость перемешивания 200 *об/мин*. Стекла были взяты по возможности более разнообразного состава. Результаты измерений сведены в табл. 1. и на фиг. 1, 2, 3. На последних семейства натриевомагниевых и натриевокальциевых стекол охарактеризованы кривыми одного из своих представителей, чтобы избежать загромождения графиков, так как кривые для разных стекол одного семейства располагаются весьма близко друг от друга, повторяя свой ход. Приве-

денные данные, если пренебречь колебаниями цифр, укладывающимися в пределы ошибок измерений, позволяют констатировать, что состав стекла, действительно, оказывает большое влияние на характер зависимости разрушения силикатных стекол от концентрации действующего щелочного раствора. По этому признаку исследованные стекла можно разбить на три группы.

Первую группу составляют стекла, разрушение которых непрерывно усиливается с увеличением содержания щелочи в растворе, во всем исследованном интервале концентраций. Сюда относятся: кварцевое стекло, двойное натриевосиликатное стекло с 13% Na_2O; К8 *, 0,2, группа натриевомагниевых стекол, за исключением самого богатого магнием стекла (№ 13). Однотипность зависимости разрушения указанных сложных стекол и кварцевого стекла от концентрации определяется тем, что среди продуктов коррозии нет или очень мало веществ, способных сильно влиять на главный процесс — растворение кремнезема. Поэтому разрушение сложных стекол сохраняет характерную черту коррозии кремнезема — непрерывное нарастание скорости с ростом концентрации действующего раствора, хотя величины скорости различны у различных стекол. Весьма важно то обстоятельство, что разрушение кварцевого стекла — сильнее увеличивается с ростом концентрации, чем разрушение многокомпонентных стекол, если не говорить о стекле 02, в десять раз менее стойком, чем все остальные. Поэтому в 4 N щелочи кварцевое стекло оказывается сильнее разрушающимся, чем стекло № 4, а в 7 N — сильнее, чем № 2 и 16, хотя при более низких концентрациях щелочи кварцевое стекло разрушается несравненно слабее остальных [5]. Такую перемену местами между кварцевым и многокомпонентными стеклами, происходящую при некоторой концентрации действующей щелочи, надлежит учитывать при работе со щелочными растворами.

Во вторую группу можно объединить стекла, которые в растворах едкого натра сначала разрушаются по типу кварцевого стекла, а затем, когда концентрация равна 5—6 N и более,— начинают разрушаться тем медленней, чем выше концентрация щелочи. Кривые «толщина растворенного слоя — концентрация» в этих случаях характерны наличием максимума. К таким стеклам относятся свинцовые стекла, что согласуется с прежними наблюдениями [7], а также стекла с высоким содержанием цинка, кадмия и магния (содержание RO=32 мол. %). Замедление разрушения в концентрированных растворах стекол первых трех названных типов, вероятно, следует объяснить действием накапливающихся во время разрушения стекол анионов ингибиторов [10] типа цинкат-ионов. Замедление разрушения магниевого стекла, видимо, имеет иной механизм и связано с образованием на поверхности заметных количеств гидроокиси магния, затягивающей стекло защитной пленкой, как это наблюдали Куколев и Симхович [11] при разрушении форстерита. По-видимому, данное явление имеет место только в том случае, если стекло богато магнием, так как три стекла, содержащих меньшее количество магния (№ 3, 4, 5) попали в первую группу.

Третью группу образуют стекла, разрушение которых с ростом концентрации практически не меняется. По этому типу разрушаются стекла, содержащие щелочноземельные металлы — кальций, стронций, барий. По-видимому, на поверхности стекол образуются какие-то продукты, весьма устойчивые в широкой области концентрации щелочи, которые снижают разрушения. Особо стоит подчеркнуть, что в III группу попадает электродное стекло Мак-Иннеса, содержащее 22% Na_2O, 6% CaO и 72% SiO_2, малоустойчивое к действию кислот. По устойчивости же к действию щелочей оно не очень отличается от других, а кроме того, показывает постоянное разрушение как в 0,5 N, так и в 7 N щелочи, (что,

* Состав стекол см. [9]

по-видимому, и позволяет, пользоваться приготовленным из него стеклянным электродом (как натриевым в сильно щелочных растворах).

Совершенно иной характер имеет влияние концентрации растворов щелочноземельных гидроокисей на разрушение силикатных стекол. Это можно видеть из табл. 2, в которой приведены толщины растворенных слоев девяти стекол (из них три имеются в табл. 1 под № 1, 7, 22), полученные в 0,02 и 0,5 N растворах гидроокиси стронция и бария. Из-за ограниченной растворимости гидроокисей разрушение в более концентрированных растворах изучить было нельзя. Как видно из табл. 2, 0,5 N растворы действуют гораздо слабее 0,02 N, в отличие от растворов едкого натра, которые разрушают стекла всех типов тем сильнее, чем выше концентрация (пока последняя не приближается к 0,5—1,0 N). Такую специфическую особенность растворов гидроокисей щелочноземельных металлов следует объяснить, по-видимому, образованием щелочеустойчивых соединений — силикатов или гидроокисей — на поверхности разрушаемых стекол. О такой «катионной ингибиции», присущей ионам щелочноземельных металлов, мы писали уже раньше [10], обсуждая действие различных гидроокисей. Напомним, что в ряде случаев растворы гидроокисей кальция, стронция, бария разрушали стекла даже слабее воды. Прямые доказательства «катионной ингибиции» мы получили, изучая разрушение стеклообразного трисиликата натрия в 0,02 N растворах гидроокисей стронция или бария. При этом на поверхности стекла наблюдалось образование кристаллических белых осадков. Рентгеновский фазовый анализ последних показал, что это были ортосиликаты бария и стронция; последнее можно видеть из совпадения межплоскостных расстояний для наших осадков и соответствующих ортосиликатов, приведенных в табл. 3.

Таблица 2

Толщины растворенных слоев стекла в микронах

№ по пор.	Обозначение или состав стекла	Раствор $Sr(OH)_2$		Раствор $Ba(OH)_2$	
		0,02 N	0,5 N	0,02 N	0,5 N
1	Кварцевое оптическое	0,22	0,06	0,4	0,3
2	02—боросурьмяносиликатное оптическое	2,8	1,4	3,9	1,6
3	ТК10, тяжелый баритовый крон	3,0	2,1	2,2	1,7
4	Метасиликат свинца	3,8	2,6	2,0	1,9
5	Бисиликат натрия	80,0	45,0	96,0	68,0
6	13 $Na_2O \cdot 32\ BaO \cdot 55\ SiO_2$	3,0	1,1	3,0	0,6
7	17 $Na_2O \cdot 13\ PbO \cdot 70\ SiO_2$	1,1	0,9	1,7	1,0
8	7 $Na_2O \cdot 23\ B_2O_3 \cdot 70\ SiO_2$	18,7	3,6	8,3	6,7
9	17 $K_2O \cdot 13\ PbO \cdot 70\ SiO_2$	—	—	2,6	1,2

Таблица 3

Межплоскостные расстояния силикатов бария и стронция

№ по пор.	Осадок		$2\ BaO \cdot SiO_2$		Осадок		$2\ SrO \cdot SiO_2$	
	I/I_1	d/n в Å	I/I_1	d/n в Å	I/I_1	d/n в Å	I/I_1	d/n в Å
1	5	3,77	4	3,74	5	2,83	4	2,81
2	3	2,79	4	2,89	5	2,01	2	2,01
3	3	2,63	4	2,68	2,5	1,63	4	1,61
4	1	2,17	4	2,23	1,5	1,41	1	1,41
5	2	2,01	2	2,01	3	1,26	1	1,26
6	0,5	1,64	4	1,63	3	1,15	8	1,17
7	1	1,38	3	1,36				

В заключение отметим, что вывод о независимости разрушения натриевокальциевосиликатных стекол от концентрации едкого натра

противоречит данным Тарнополя и Юнга [6]. Это объясняется, вероятно, тем, что американские авторы применяли более грубый метод измерения коррозии стекла и в их опытах не было исключено влияние случайных ингибиторов.

ВЫВОДЫ

1. Увеличение концентрации едкого натра в пределах от 0,5 до 10 N по-разному влияет на степень разрушения силикатных стекол его растворами: стекла, богатые кремнеземом, разрушаются пропорционально концентрации щелочи; разрушение стекол, богатых свинцом, цинком, кадмием, магнием, сначала усиливается, а затем замедляется, из-за накапливания в растворе анионов-ингибиторов и образования защитных слоев из гидроокиси магния; стекла, богатые кальцием, стронцием или барием, разрушаются на одну и ту же глубину всеми растворами в исследованной области концентраций.

2. Увеличение концентрации гидроокисей стронция или бария вызывает уменьшение разрушения силикатных стекол растворами этих гидроокисей, за счет образования на поверхности стекла щелочеустойчивых соединений.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
25.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Meier, L. Schuster, Z. anorgan und allgem. Chem. 196, 222 (1931).
2. J. Hedvall, O. Weiler, Z. anorgan. und allgem. Chem. 239, 295 (1938).
3. E. Berger, W. Geffcken. Glas. tehn. Ber. 16, 296 (1938).
4. E. Murakami, T. Suzuoka по реферату J. Amer. Ceram. Soc. 33, № 4, 67A (1950).
5. В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1151.
6. M. Tarnopol, A. Junge, J. Amer. Ceram. Soc. 29, 12, 36 (1946).
7. В. С. Молчанов и Н. Г. Озерецковская, Ж. оптико-механической пром-сти, №2, 48(1958).
8. С. К. Дуброво и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 403.
9. В. Г. Воано и Н. Н. Качалов, Основы производства оптического стекла, ОНТИ, Л., 1936.
10. В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 802.
11. Г. В. Куколев и З. И. Симхович, Ж. прикл. химии, 28, № 4,353 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

С. З. МАКАРОВ и *Н. К. ГРИГОРЬЕВА*

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 17. ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ И ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $Ba(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$

Перекись бария в настоящее время утратила свое значение как исходное вещество для получения перекиси водорода и по содержанию активного кислорода не может конкурировать со многими другими известными перекисями. Однако перекись бария имеет практическое применение в ряде химических процессов: как активатор в процессе вулканизации искусственного каучука, в пиротехнике, в процессе крекинга, синтеза гидразина; она является составной частью смесей для зажигательных патронов, применяется для обесцвечивания свинцовых стекол, в электровакуумной промышленности, в аналитической химии и т. п.

Из щелочно-земельных металлов только перекись бария может быть получена практически прямым путем из окиси и кислорода при высокой температуре и наличии влаги. В свое время этот способ применялся для получения перекиси водорода. Еще в 1798 г. Гумбольт [1] зафиксировал абсорбцию кислорода воздуха окисью бария. Далее образование перекиси бария из окиси бария и кислорода наблюдали Тенар [2] и Гей-Люссак [3]. Более глубокому изучению этой реакции непосредственного образования перекиси бария посвящены работы Бекмана [4], Буссингольта [5], Бодлендера [6], Энглера и Вейсберга [7—9], Беккера [10], Аскенази и Розе [11] и др.

При взаимодействии гидроокиси бария или солей бария с водными растворами перекиси водорода перекись бария не получается. Образуются гидраты или пергидраты перекиси бария, которые дегидратацией могут быть превращены в перекись бария. Бертло [12] доказал при термохимических исследованиях существование нескольких гидратов перекиси бария с 10,8 и 7 молекулами воды. В литературе имеются указания на существование гидратов с 6, 2 и 1 молями воды. Однако Ногареда [13, 14] и другие исследователи подтвердили существование только октогидрата перекиси бария $BaO_2 \cdot 8H_2O$. Столь различное суждение относительно содержания в гидратах кристаллизационной воды нужно отнести за счет исключительной склонности гидратов перекисей к обезвоживанию.

Де-Форкран [15], изучая теплоты реакции при действии различных количеств H_2O_2 на окись бария, нашел, что с увеличением количества H_2O_2 теплоты реакции непрерывно увеличиваются. Де-Форкран получил монопергидрат перекиси бария $BaO_2 \cdot H_2O_2$ и дипергидрат перекиси бария $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$. Полученные Шене [16] микроскопические кристаллы $BaO_2 \cdot H_2O_2$ желтого цвета принадлежат к моноклинной сингонии. Они неустойчивы при комнатной температуре и разлагаются на перекись водорода, воду и кислород. Ризенфельд и Ноттебом [17] установили, что $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ возникает, если охлажденный раствор какой-либо бариевой соли смешать с H_2O_2 и осадить аммиаком. В тех же условиях, но при температуре выше 30°, образуется монопергидрат перекиси бария. По

данным Центнершвера и Блюменталя [18, 19], температура диссоциации перекиси бария при атмосферном давлении составляет 480°. Реакция диссоциации является эндотермической, обратимой, с теплотой, равной 26,93 *ккал*.

Байер и Виллигер [20], а также Пиккар [21] настаивают на удвоенной формуле строения перекиси бария в противоположность обычной, приписываемой всем перекисям щелочноземельных металлов. По данным рентгеновских исследований Казарновского [22] и его сотрудников, а также Абрахамса и Калнайса [23], перекись бария кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Перекись бария диамагнитна, а надперекись бария $Ba(O_2)_2$, еще не выделенная в свободном состоянии, должна обладать парамагнитными свойствами [24].

Литературные данные относительно гидратов и пергидратов перекиси бария чрезвычайно многочисленны и разноречивы. Примененные препаративные методы синтеза не разрешают вопроса о действительном составе образующихся соединений, условия их существования и образования. Систематическое изучение процесса взаимодействия водных растворов гидроокиси бария с перекисью водорода методами физико-химического анализа более эффективно и должно привести к уточнению как состава, так и характера образующихся перекисных соединений бария и установлению границ их существования в зависимости от температуры и концентрации перекиси водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Систематическое изучение тройной системы $Ba(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ производилось при четырех температурах: —10, 0, 20 и 50° методом растворимости в изотермических условиях. Система исследовалась в широком интервале концентрации H_2O_2 с определением состава твердых фаз по методу остатков. В качестве исходных продуктов применялись октогидрат гидроокиси бария, не содержащий карбоната, и перекись водорода различных концентраций, освобожденная от стабилизаторов дробной перегонкой под вакуумом в лабораторной установке. Опыты по изучению изотерм растворимости производились в обычных сосудах для определения растворимости, постоянная температура в которых достигалась при помощи термостата и поддерживалась в пределах $\pm$ 0,5°. Отбор проб жидких фаз и остатков производился в приборе для фильтрования под вакуумом при температуре опыта. Жидкая фаза и твердый остаток анализировались на содержание активного кислорода и окиси бария. Навески, исследуемые на содержание активного кислорода, стабилизировались в насыщенном растворе борной кислоты, и затем титрованием 0,1 *N* раствором $KMnO_4$ в фосфорнокислой среде определялся активный кислород. Окись бария определялась осаждением в виде сернокислого бария. Расчет данных анализа производился на окись бария, активный кислород и воду. Полученные данные в весовых процентах наносились на треугольные диаграммы: $BaO — {}^1/_2\ O_2 — H_2O$, где изображены также составы возможных перекисных соединений бария, перекиси водорода и $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

Реакции взаимодействия растворов гидроокисей металлов II группы с перекисью водорода обычно протекают очень быстро, и поэтому равновесие в подобных системах устанавливается в короткое время, ~0,5—2,0 час. При этом надо учесть, что достигнутое равновесие не может сохраняться длительное время, так как перекись водорода в щелочной среде разлагается с постепенным снижением ее содержания в жидкой фазе. Кроме того, на продолжительность установления равновесия влияет температура опыта и концентрация перекиси водорода. Таким образом, специфика работы с системами, содержащими перекись водорода, требует несколько иного подхода к определению состояния равновесия, чем

это имеет место при обычных солевых равновесиях. Состояние относительного равновесия определяется постоянством содержания активного кислорода в жидкой фазе, допуская уменьшение его не более чем на 0,2% в течение 15—30 мин. при одновременном контроле неизменности состава донной фазы.

Изотермы растворимости тройной системы $Ba(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O. Данные по изучению изотерм растворимости при —10, 0, 20 и 50° приведены в табл. 1—4 и графически представлены на диаграммах (фиг. 1—4).

Таблица 1

Изотерма —10° системы $Ba(OH)_2$— H_2O_2— H_2O

№ точек	Исходная концентрация H_2O_2 в %		Содержание H_2O_2 в жидкой фазе в %	Состав жидкой фазы в %			Состав остатков в %			Твердые фазы
	H_2O_2	акт. O_2		акт. O_2	BaO	H_2O	акт. O_2	BaO	H_2O	
8	11,85	5,56	9,81	4,61	0,09	95,30	Замерзание			
7	16,00	7,52	14,55	6,84	0,10	93,06	15,92	43,53	40,56	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
2	20,70	9,73	19,06	8,96	0,12	90,92	16,05	38,50	45,45	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
5	34,0	16,0	30,0	14,11	0,15	85,74	19,96	43,61	36,43	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
1	52,0	24,4	48,83	22,95	0,38	76,67	21,40	44,26	34,46	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
4	64,3	30,2	59,36	27,90	0,60	71,50	23,50	34,08	42,42	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
6	84,7	39,80	78,17	36,74	1,23	62,03	25,94	45,74	28,32	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
3	93,0	43,71	89,64	42,20	1,72	56,08	28,47	43,90	27,63	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$

Таблица 2

Изотерма 0° системы $Ba(OH)_2$— H_2O_2 — H_2O

№ точек	Исходная концентрация H_2O_2 в %		Содержание H_2O_2 в жидкой фазе в %	Состав жидкой фазы в %			Состав остатков в %			Твердые фазы
	H_2O_2	акт. O_2		акт. O_2	BaO	H_2O	акт. O_2	BaO	H_2O	
14	0,46	0,22	0,23	0,11	0,06	99,83	1,30	36,60	62,10	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$
10	0,50	0,23	0,31	0,15	0,11	99,74	2,85	39,00	58,15	$BaO_2 \cdot 8H_2O$
15	0,82	0,39	0,21	0,10	0,10	99,80	3,52	43,06	53,42	$BaO_2 \cdot 8H_2O$
16	1,00	0,47	0,17	0,08	0,10	99,82	3,46	29,70	66,84	$BaO_2 \cdot 8H_2O$
9	1,25	0,59	0,53	0,25	0,10	99,65	9,08	39,70	51,22	
11	2,20	1,03	1,49	0,70	0,09	99,21	14,00	57,03	28,97	$BaO_2 \cdot 8H_2O$ +
13	3,00	1,41	2,00	0,94	0,08	98,98	9,65	47,80	42,55	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
12	3,70	1,74	3,83	1,80	0,08	98,12	18,16	55,35	26,49	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
5	5,00	2,35	4,17	1,96	0,076	97,97	19,60	62,21	18,19	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
1	10,00	4,70	8,12	3,82	0,03	96,15	16,90	52,00	31,10	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
2	20,70	9,73	18,38	8,64	0,10	91,26	18,36	46,81	36,26	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
7	34,00	16,0	32,21	15,14	0,20	84,66	18,90	43,30	37,80	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
3	51,2	24,06	48,00	22,55	0,32	77,13	22,07	42,41	35,52	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
6	64,3	30,2	61,60	28,95	0,55	71,20	22,81	44,55	32,64	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
8	84,7	39,8	79,61	37,42	1,17	61,41	25,25	45,46	29,29	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
4	92,0	43,2	90,60	42,58	1,60	55,82	29,38	42,38	28,24	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$

1. При — 10° обнаружена одна твердая фаза в пределах концентрации H_2O_2 в жидкой фазе от 14,5 до 89,5%. Область существования этой твердой фазы, представляющей дипергидрат перекиси бария, в нижнем пределе концентрации H_2O_2 ограничивается областью кристаллизации льда, а в верхнем — областью твердой H_2O_2. Растворимость твердой фазы в расчете на окись бария резко увеличивается с повышением концентрации H_2O_2 в растворе.

2. При 0° установлены три твердых фазы. От концентрации 2% H_2O_2 в равновесии с жидкой фазой и до самых высоких концентраций суще-

ствует $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$. При концентрациях H_2O_2 ниже 2% обнаружены узкие области октогидрата перекиси бария и октогидрата гидроокиси бария. Содержание BaO в жидкой фазе остается постоянным ~ 0,10% до концентрации H_2O_2 ~ 20%; при дальнейшем возрастании H_2O_2 от 20 до 90% содержание BaO достигает 1,60%.

3. При 20° установлено наличие двух твердых фаз октогидрата и дипергидрата перекиси бария. Область $BaO_2 \cdot 8H_2O$ ограничивается содержанием ~ 1,0% H_2O_2 в жидкой фазе. В интервале от 1,0 до 85% H_2O_2

Таблица 3

Изотерма 20° системы $Ba(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O

№ точек	Исходная концентрация H_2O_2 в %		Содержание H_2O_2 в жидкой фазе в %	Состав жидкой фазы в %			Состав остатков в %			Твердые фазы
	H_2O_2	акт. O_2		акт. O_2	BaO	H_2O	акт. O_2	BaO	H_2O	
9	0,62	0,29	—	—	1,45	98,55	4,66	37,60	57,74	$BaO_2 \cdot 8H_2O$
8	0,86	0,40	0,14	0,066	0,15	99,78	3,55	45,00	51,45	$BaO_2 \cdot 8H_2O$
10	1,16	0,55	0,91	0,43	0,22	99,35	4,50	41,88	54,32	$BaO_2 \cdot 8H_2O$
6	3,74	1,76	1,34	0,63	0,09	98,57	16,75	56,00	27,25	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
12	11,60	5,45	8,83	4,15	0,10	95,75	15,35	47,33	37,32	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
4	14,70	6,91	11,66	5,48	0,08	94,53	14,75	44,81	40,44	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
1	22,75	10,69	19,68	9,25	0,13	90,62	16,68	45,26	38,06	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
3	51,00	23,97	49,12	23,09	0,38	76,53	20,23	45,30	34,47	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
2	70,00	32,90	64,72	30,42	0,73	60,85	22,42	44,32	33,26	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
11	84,70	39,81	77,55	36,45	1,10	62,45	25,18	43,72	31,10	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
13	93,60	44,0	84,78	39,85	1,10	59,05	23,51	54,80	21,69	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$

Таблица 4

Изотерма 50° системы $Ba(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O

№ точек	Исходная концентрация H_2O_2 в %		Содержание H_2O_2 в жидкой фазе в %	Состав жидкой фазы в %			Состав остатков в %			Твердые фазы
	H_2O_2	акт. O_2		акт. O_2	BaO	H_2O	акт. O_2	BaO	H_2O	
16	2,00	0,94	—	—	0,34	99,66	8,43	57,27	34,30	
14	3,0	1,41	0,12	0,06	0,17	99,77	11,63	58,76	22,61	$BaO_2 \cdot H_2O_2$
7	6,00	2,82	1,74	0,82	0,09	99,09	14,86	69,82	15,32	$BaO_2 \cdot H_2O_2$
3	14,00	6,58	3,19	1,50	0,22	98,28	12,88	60,30	26,82	$BaO_2 \cdot H_2O_2$
5	15,00	7,05	7,90	3,72	0,15	96,23	14,00	56,46	29,59	$BaO_2 \cdot H_2O_2$
8	20,00	9,40	9,83	4,62	0,12	90,05	16,84	59,27	23,89	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
2	26,0	12,20	15,14	7,12	0,13	92,75	18,42	59,20	22,38	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
15	25,00	11,75	19,95	9,38	0,15	90,47	19,95	54,42	25,63	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
1	50,0	23,50	43,72	20,55	0,28	79,17	19,85	56,62	23,53	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
12	65,7	30,88	51,06	24,00	0,37	75,63	21,86	52,46	25,68	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
13	74,0	34,78	63,95	30,06	0,50	69,44	22,62	46,64	30,74	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$
11	84,00	39,48	71,40	33,55	0,66	65,79	26,30	44,43	29,27	$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$

в растворе образуется $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$. С повышением содержания H_2O_2 в жидкой фазе растворимость обеих твердых фаз значительно увеличивается.

4. При 50° возникает новая твердая фаза — монопергидрат перекиси бария $BaO_2 \cdot H_2O_2$, область существования которого ограничивается концентрацией 8—9% H_2O_2 в жидкой фазе. При более высокой концентрации H_2O_2 образуется $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$; однако его область ограничивается 64% H_2O_2 в жидкой фазе. Выше этой концентрации при 50° происходит сильное разложение перекиси водорода в жидкой фазе и смещение равновесия. Твердая фаза по составу остается неизменной.

Фиг. 1. Изотерма —10° системы $Ba(OH)_2$—H_2O_2—H_2O

Фиг. 2. Изотерма 0° системы $Ba(OH)_2$—H_2O_2—H_2O

Фиг. 3. Изотерма 20° системы $Ba(OH)_2$—H_2O_2—H_2O

Фиг. 4. Изотерма 50° системы $Ba(OH)_2$—H_2O_2—H_2O

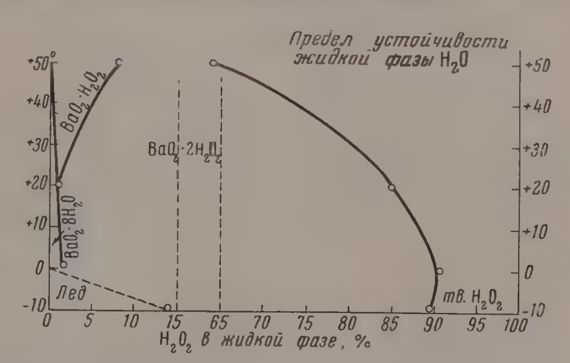
На основании изотермических данных, сведенных в табл. 5, построена политермическая диаграмма полей кристаллизации твердых фаз тройной системы $Ba(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$, которая дана на фиг. 5. Области существования $BaO_2 \cdot 8H_2O$ и $BaO_2 \cdot H_2O_2$ малы по сравнению с областью $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ и на диаграмме в пределах 15 и 65% H_2O_2 сделан разрыв.

Таблица 5

Границы полей кристаллизации твердых фаз тройной системы $Ba(OH)_2—H_2O_2—H_2O$

Твердые фазы	Концентрация H_2O_2 в % в жидкой фазе при температуре в °С			
	—10	0	20	50
$BaO_2 \cdot 8H_2O$	—	0,23—2,00	0,0 —0,90	—
$BaO_2 \cdot H_2O_2$	—	—	—	0,0— 7,9
$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$	9,80—89,6	2,0 —90,6	0,90—84,8	7,9—64,0

Политермическая диаграмма характеризуется наличием трех полей. Пунктирными линиями представлены неисследованные области кристаллизации льда в системе. Образование октогидрата перекиси бария обнаруживается только при температуре ~ 0° и при концентрации H_2O_2 не выше 2%. С повышением температуры область его существования постепенно уменьшается и к 50° совсем исчезает. Монопергидрат перекиси бария существует только при температуре выше 20° и с повышением температуры область его существования расширяется. Наиболее значитель-



Фиг. 5. Политермическая диаграмма границ полей кристаллизации твердых фаз системы $Ba(OH)_2—H_2O_2—H_2O$

на область существования дипергидрата перекиси бария, занимающая все остальное пространство диаграммы. При низких температурах и малых концентрациях она ограничивается областью кристаллизации льда, при концентрированных растворах H_2O_2 и низких температурах — областью выделения твердой H_2O_2, а при концентрированных растворах H_2O_2 и высоких температурах — пределом устройчивости растворов перекиси водорода.

Твердые фазы системы $Ba(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ были выделены и подвергнуты изучению методом термического анализа, а также исследовалась их устойчивость в различных условиях. Экспериментальные данные в дальнейшем позволили разработать производственный метод синтеза перекиси бария.

ВЫВОДЫ

1. Методом растворимости изучена тройная система $Ba(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O при —10, 0, 20 и 50°.

2. Исследование процесса взаимодействия водных растворов гидроокиси бария с перекисью водорода в широких интервалах концентрации H_2O_2 позволило установить наличие и определить действительный состав равновесных твердых перекисных фаз системы: $BaO_2 \cdot 8H_2O$, $BaO_2 \cdot H_2O_2$ и $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$.

3. Построенная по данным изотерм политермическая диаграмма границ полей кристаллизации твердых фаз системы позволила определить температурные и концентрационные пределы существования указанных фаз.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
28.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. von Humboldt, Versuch über die chemiche Zerlegung des Luftkreises und über einige andere Gegenstände der Naturlehre, Braunschweig, 1799, стр. 130.
2. L. Thénard, Ann. chim. phys. 8, 308 (1818).
3. L. F. Gay-Lussac, L. Thénard, Recherches physicochimiques, Paris, 1811.
4. F. Beckmann, J. prakt. Chem. 27, 141 (1883).
5. J. B. Bussingault, Ann. chim. phys. 35, 5 (1852).
6. G. Bodländer, Ueber langsame Verbrennung, Sammlung chem. und chem. techn. Vorträge, 3, 340 (1899).
7. C. Engler, J. Weissberg, Ber. 33, 1106 (1900).
8. C. Engler, J. Weissberg, Vorgänge bei der Autooxydation, Braunschweig, 1904.
9. C. Engler, Z. Elektrochem. 18, 946 (1912).
10. W. Becker, Zur Frage der Erdalkaliperoxydbildung, Praga, 1909 (Dissertation).
11. P. Askenasy, R. Rose, Z. anorgan. und allgem. Chem. 189, 4, 10 (1930).
12. M. Berthelot, Ann. chim. phys. 21, 153 (1880).
13. C. Nogareda, An Espan. 28, 461 (1930); Chem. Zbl. 11, 401 (1931).
14. C. Nogareda, An. Espan. 29, 131 (1931).
15. R. de Forcrand, Compt. rend, 130, 716, 778, 834 (1900).
16. Э. Шёне, Опытные исследования над перекисью водорода, М., 1875.
17. E. H. Riesenfeld, W. Nottebohm, Z. anorgan. und allgen. Chem. 89, 405 (1914).
18. M. M. Centnerszwer, A. Blumenthal, Bull. Internat. Acad. Pol. A. 540 (1935).
19. A. Blumenthal, J. chim. phys. 34, 627 (1937).
20. A. Baeyer, V. Villiger, Ber. 34, 743 (1901).
21. J. Piccard, Helv. chim. acta 6, 1036 (1923).
22. И. А. Казарновский, Ж. физ. химии, 14, 320 (1940).
23. S. C. Abrahams, J. Kalnajs, Acta crystallogr. 7, 12, 838 (1954).
24. А. Нейдинг и И. А. Казарновский, Ж. физ. химии, 26, 1167 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 1

О. В. КРЫЛОВ и С. З. РОГИНСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ С НЕМЕТАЛЛАМИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ МЕНДЕЛЕЕВА

СООБЩЕНИЕ 5. О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ В РЯДУ ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe

Характер связи между положением элементов, входящих в состав твердого тела, в периодической системе и его каталитическими свойствами до сих пор выяснен недостаточно. Имеющиеся систематические работы выполнены преимущественно с простыми телами и в основном посвящены вопросу о роли в катализе вакантных мест в d-оболочках атома. Гораздо меньше внимания уделялось сложным телам. В тех редких случаях, когда последние исследовались под этим углом зрения, ограничивались выяснением влияния на каталитические свойства замены катиона металла, входящего в состав соединения. В связи с развитием химии полупроводников и выявившейся в ряде случаев связью между электронными свойствами полупроводников и их каталитическими свойствами представляло интерес изучить влияние на последние металлоидной составляющей. По этому вопросу отсутствовали экспериментальные данные, могущие служить основанием для обобщений. В ряде работ мы попытались восполнить этот пробел, исследуя каталитические свойства полупроводниковых материалов [1—3]. Полученные результаты в сочетании с литературными данными, появившимися в последнее время, позволяют уловить закономерности, могущие в будущем представить общий интерес. В этой статье это сделано для влияния металлоида на примере соединений типа $A^{II}B^{VI}$ с цинком в качестве положительно заряженного атома A^{II}.

Соединения серы хорошо изучены в каталитическом отношении. Особенно выделяются сульфиды металлов, которые нередко в каталитическом отношении превосходят аналогичные окислы. Для селена и теллура хорошо известно только каталитическое действие галогенидов в переносе галогенов и в реакции Фриделя — Крафтса — Густавсона [4]. Данные по каталитическим свойствам селенидов и теллуридов до сих пор малочисленны. Стефенс, Ки и Тривич [5] изучали активность CdSe наряду с другими катализаторами в фотосинтезе перекиси водорода. Канеко [6] изучил обмен дейтероаммиака с водородом на никеле в присутствии паров Se и доказал электронографическими измерениями, что в условиях катализа на поверхности Ni находится пленка β-NiSe. Наконец в 1956 г. появились статьи Рубинштейна, Куликова и Захарова [7] и Рубинштейна, Дулова, Куликова и Прибытковой [8] по разложению изопропилового спирта на некоторых окислах, сульфидах и селенидах.

В наших работах [1—3] было изучено дегидрирование и дегидратация изопропилового спирта на поверхности ZnO, ZnS, ZnSe и ZnTe. Полученные данные показывают резкий рост каталитической активности по отношению к дегидрированию спирта с ростом атомного веса металлоида

при переходе от ZnO к ZnTe. Так, например, при разложении изопропилового спирта в слое на ZnO энергия активации дегидрирования составляет при различных заполнениях поверхности от 25 до 46 *ккал/мол* при температуре реакции 120—225°. Для ZnS энергия активации дегидрирования при различных покрытиях изменяется от 18 до 41 *ккал/мол* при температуре реакции 100—170°. На ZnS зависимость энергии активации от покрытия поверхности не изучалась ввиду изменений каталитической активности во время опыта. Усредненная энергия активации дегидрирования возрастает со временем от 15 до 22 *ккал/мол* при температуре реакции 20—140°. Энергию активации разложения спирта на ZnTe определить не удалось из-за быстрого падения активности при реакции. Однако, если учесть, что разложение изопропилового спирта на ZnTe начинает протекать со значительной скоростью уже при 20°, что удельная поверхность ZnSe примерно в 175 раз превышала поверхность ZnTe и что для опыта ZnTe было взято в 3,5 раза меньше, чем ZnSe, то окажется, что начальная активность ZnTe при 20° приблизительно в 600 раз выше, чем у ZnSe.

Обнаруженные [3] значительные изменения состава ZnSe и ZnTe при катализе оказывают влияние на активность их поверхности и препятствуют практическому применению указанных катализаторов для разложения спиртов; они не опровергают вывода о закономерном возрастании каталитической активности в ряду ZnO → ZnTe. В частности, ZnTe, активно работающий при комнатной температуре, следует считать одним из наиболее активных, хотя, к сожалению, нестойким полупроводниковым катализатором этой реакции. По активности он лишь немногим уступает лучшим металлическим катализаторам, которые при такой же или меньшей поверхности катализируют реакцию разложения спиртов и обратную ей реакцию синтеза при еще более низких температурах [9].

Сравнение наших данных [1,3] с данным Рубинштейна, Куликова и Захарова [7], изучавших разложение изопропилового спирта на ZnO, ZnS и ZnSe в струевых условиях, в отличие от разложения в слое в наших опытах, показывает близость полученных результатов. Как ни странно, авторы этой работы не нашли закономерного изменения свойств при изменении атомного веса металлоида, однако, если, используя их же данные по величине поверхности катализаторов, относить каталитическую активность не к 1 *г*, а к 1 $м^2$ поверхности катализаторов, то получится резкое увеличение каталитической активности при переходе от ZnO к ZnS и далее к ZnSe.

О связи каталитических и электронных свойств. При объяснении найденных закономерностей естественно исходить из классификации реакций по характеру первичного акта воздействия катализатора на субстрат. По представлениям, развиваемым одним из авторов [10], для катализаторов дегидрирования спиртов, относящихся к реакциям окислительно-восстановительного класса, можно ожидать корреляции каталитических свойств твердого тела с электронными. Однако характер этой корреляции ясен в самых общих чертах при определенных частных допущениях о стадийном механизме только для полупроводников с примесной проводимостью при вариации свойств, вызываемых изменениями микрохимии твердого тела [11, 12]. При этом электронные и каталитические свойства образцов должны быть весьма чувствительны к их биографии и к влиянию реагирующих газов. При таких предпосылках, строго говоря, сравнивать можно только образцы, для которых прямо во время реакции снимаются детальные электронные характеристики. Получение таких характеристик для одного катализатора представляет особую сложную задачу. Но даже в тех случаях, когда эти условия выполнены, существующие работы по электронной теории хемосорбции и катализа не дают четких отправных данных для сопоставления свойств разных катализаторов, так как постулируемое равновесие активных и неактивных адсорбированных форм на поверхности определяется не только величиной промежутка между при-

месным уровнем и зоной проводимости или соответственно валентной зоной, но и пока не поддающимся расчету положением в запрещенном интервале электронных уровней адсорбированных частиц и уровня Ферми [11, 12]. Все это относится к связи между каталитической активностью и примесной проводимостью.

Соотношения при собственной проводимости. Механизм полупроводникового катализа в условиях собственной проводимости пока никем специально не рассматривался, но естественно думать, что в этом случае должна исчезнуть или ослабеть структурная чувствительность каталитических свойств и последние должны определяться субстанциональными особенностями твердого тела. При таком положении теории представлялось естественным, не связывая себя заранее положениями определенной частной теории, сопоставить наблюдаемые каталитические особенности с экспериментальными электронными характеристиками соответствующих соединений и из этого сопоставления попытаться сделать выводы о закономерностях подбора и механизма реакций.

В последнее время в физике полупроводников значительное внимание уделялось зависимости полупроводниковых свойств вещества от его химической структуры. Иоффе [13] обратил внимание на связь полупроводниковых свойств с «ближним порядком» расположения атомов и ионов, который в большей степени определяется характером химической связи. После этого появились работы о «полупроводниковой связи» [14, 15]. Чем меньше разность электроотрицательностей элементов, входящих в бинарное твердое соединение, тем меньше доля ионной связи, тем уже ширина запрещенной зоны *. При такой трактовке полупроводниками с минимальной шириной запрещенной зоны и с максимальной собственной проводимостью при низких температурах должны быть элементарные атомные полупроводники с чисто ковалентной связью. Используя представления о закономерном изменении полупроводниковых свойств в рядах соединений с одинаковой кристаллической решеткой и различной электроотрицательностью элементов, входящих в состав соединения, удалось синтезировать новые ценные полупроводниковые соединения [17].

Подсчет, по Паулингу [18], показывает, что в ряду $ZnO \rightarrow ZnTe$ разность электроотрицательностей Δx составляет для ZnO 2,1; для ZnS 1,1; для ZnSe 1,0; для ZnTe 0,7. В соответствии с этими цифрами ширина запрещенной зоны U при переходе от ZnO к ZnTe должна уменьшаться. Это выполняется для ряда $ZnS \rightarrow ZnSe \rightarrow ZnTe$ со значениями U 3,7, 2,6 и 0,6 eV [19, 20] соответственно. Как сообщила нам Горюнова, по последним данным, полученным в Физико-техническом институте АН СССР, для ZnTe $U = 2{,}1$ eV. Составляет исключение ZnO с $U = 3{,}2$ eV. Возможно, это связано с его кристаллизацией в решетке вюрцита, вместо решетки цинковой обманки, в которой кристаллизуются остальные три соединения. Строго говоря, соображения о закономерном изменении полупроводниковых свойств при изменении атомного веса одного из элементов, входящих в соединение, применимы лишь к веществам с одинаковой структурой решетки. В вертикальном ряду $ZnS \rightarrow ZnTe$ происходит нарастание собственной проводимости с понижением температуры ее появления. Одновременно усиливается ковалентный характер связи. При этом, как отмечалось выше, возрастает и каталитическая активность.

При температурах разложения изопропилового спирта в наших условиях проводимость, по-видимому [20—22], является собственной, а не

* Как указал нам Ф. Ф. Волькенштейн, для рассмотрения закономерностей изменения свойств ионных кристаллов можно привлечь формулу для ширины запрещенной зоны: $U = Me^2/a + E - I$, где M — константа Маделунга; e — заряд электрона; a — расстояние между ионами противоположного знака; E — сродство к электрону атома металлоида; I — потенциал ионизации атома металла [16].

примесной, или, как в случае ZnO, переходной, когда с ростом температуры электропроводность падает вследствие уменьшения подвижности электронов. Допустив корреляцию между электропроводностью и каталитической активностью, пришлось бы принять и последнюю в наших условиях структурно нечувствительной величиной, слабо зависящей от дефектов и микрохимии контакта. При таком допущении прямая зависимость каталитической активности от ширины запрещенной зоны естественна. Простейший механизм активации, приводящий к такой картине, сводится к активации молекул спирта электронами и соответственно электронными дырками катализатора, например по схеме:

$$(CH_3)_2CHOH + \text{Кат.} \xrightarrow{\ominus,\ \oplus} \left.\begin{matrix}[(CH_3)_2CHO^-] \\ H^+\end{matrix}\right\} \text{Кат.} \longrightarrow \left.\begin{matrix}(CH_3)_2CO^- \\ H^+ \\ H^+\end{matrix}\right\} \text{Кат.}^{\ominus} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2CO^{\ominus} \\ H^+ \\ H^+\end{matrix} \ \text{Кат.}^{\ominus}\ 2\ominus \longrightarrow (CH_3)_2CO + H_2 + \text{Кат}$$

При такой схеме и участии в реакции электронов (и дырок) проводимости в наблюдаемую энергию активации войдет через равновесие концентрации носителей тока энергия активации проводимости, равная половине ширины запрещенной зоны $\frac{U}{2}$. Это дало бы для ZnO 37, для ZnS 40,5 и для ZnSe 29 *ккал/мол*. Полученные величины близки к верхним значениям наблюдавшихся энергий активации E каталитического дегидрирования спирта.

В рамках сделанного допущения трудно объяснить сильную зависимость E от заполнения. Можно попытаться обойти эти трудности приняв для $E_{\text{набл}} < \frac{U}{2}$ несимметричное расположение электронного уровня молекулы ближе к валентной зоне или зоне проводимости с активацией молекулы переброской ее электрона в зону проводимости или вытягиванием электрона из валентной зоны с затратой энергии. Ход E можно было бы объяснить пограничными эффектами в духе Хауффе или неоднородностью поверхности.

Учет примесной проводимости. Поскольку схема катализа электронами и дырками собственной проводимости приводит к некоторым затруднениям при объяснении наблюдаемых числовых значений E, естественно рассматривать возможность других объяснений, в частности прямого или косвенного участия в катализе примесей, вызывающих примесную проводимость. Простейший вариант участия примесей, генерируемых электронами (или дырками), реагирующими при ударе молекул о поверхность контакта при ничтожном покрытии, при малом расстоянии $\Delta E_{\text{п}}$ примесных уровней от зоны проводимости или валентной зоны не мог бы дать наблюдаемых различий активности за счет изменения концентрации носителей тока, хотя по аналогии с чисто атомными решетками можно было бы ожидать систематического падения $\Delta E_{\text{п}}$ при переходе от ZnO к ZnTe. Действительно, способность примеси к ионизации, т. е. глубина примесного уровня $\Delta E_{\text{п}}$ определяется диэлектрической постоянной полупроводника ε, эффективной массой электрона m^*, а также концентрацией примеси N. Для ориентировочных подсчетов в случае так называемой «водородоподобной» примеси, введенной в некоторые типичные полупроводники, справедлива формула:

$$\Delta E_{\text{п}} = \frac{13{,}53}{\varepsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m} - \alpha \sqrt[3]{N}\, eV, \qquad (1)$$

Согласно этой формуле [23], справедливой, строго говоря, для полупроводников с гомеополярной связью, при небольших концентрациях примеси N глубина примесного уровня обратно пропорциональна квадрату

диэлектрической проницаемости. По последним данным [24], для ZnO $\varepsilon = 8{,}22$, для ZnS — 9,7, для ZnTe — 18,6. Об изменении эффективной массы можно судить [23] по подвижности u, исходя из соотношения:

$$\frac{u_1}{u_2} = \left(\frac{m_2^*}{m_1^*}\right)^{5/2}. \qquad (2)$$

По литературным данным [19—22] изученные нами вещества являются электронными полупроводниками. В области примесной проводимости донорами являются избыточные атомы цинка, водорода или других примесей. Подвижности электрона зависят от приготовления образца, однако в общем колебания их для разных веществ невелики. Так, например, в обзоре Шалыта [19] приводятся значения подвижности u_e для ZnO = 200 $см^2$/V сек., а для ZnTe = 100 $см^2$/V сек. Таким образом, в соответствии с формулами (1) и (2) можно изменение глубины примесных уровней в этих соединениях отнести в основном за счет изменения их диэлектрической проницаемости.

Получающиеся таким образом абсолютные изменения ΔE_n незначительны (несколько десятых и сотых электроновольт) и при температурах катализа не должны ощущаться. Некоторые возможности скрыты в более поздних вариантах электронной концепции хемосорбции и катализа, оперирующей подвижным равновесием разных электронных форм адсорбции. При этом исходным фактором является расположение уровня V адсорбированной молекулы по отношению к нижнему краю зоны проводимости [12]. Положение этого уровня пока не поддается количественному расчету, но, очевидно, что чем уже запрещенная зона, тем, вообще говоря, меньше при прочих равных условиях V и соответственно энергия активации E. Таким образом, примесная схема не устраняет основной трудности, и для большинства рассматриваемых веществ при отмеченных выше значениях ширины запрещенной зоны U и ΔE_n мало вероятна.

Вероятно, дополнительные факторы, устраняющие количественные неувязки, можно найти в схемах с участием носителей тока собственной проводимости в первичном акте катализа. Было бы неправильно полностью исключать и другую возможность прямого участия анионов или катионов решетки в перераспределении электронов, начинающих катализ. Корреляция с электропроводностью и шириною запрещенной зоны в этом случае могла бы объясняться независимым параллельным влиянием изменения акцепторно-донорных свойств соответствующих анионов на переход электрона из валентной зоны в зону проводимости и от твердого тела к адсорбированной молекуле и наоборот.

Дегидратация спирта. По аналогии с гомогенным процессом гетерогенную дегидратацию спиртов, по-видимому, следует считать процессом кислотно-щелочного типа. Для ZnO это доказано и более прямыми опытами Жабровой, Куцевой и одного из авторов [25]. При кислотном (донорно-акцепторном) механизме каталитическая активность должна возрастать с ростом донорных свойств аниона или акцепторных свойств катиона*. При этом должны быть существенны свойства и аниона и катиона [27, 28]. При одном и том же катионе (Zn^{2+}) донорная сила аниона возрастает с уменьшением его радиуса. По Паулингу [18], ионный радиус O^{2-} равен 1,40 Å, S^{2-} 1,84 Å, Se^{2-} 1,98 Å и Te^{2-} 2,21 Å. Как показывают наши экспериментальные данные [2, 3], активность поверхности этих соединений по отношению к адсорбции кислоты («щелочные» или «донорные» свойства), в соответствии с данными по радиусам ионов, уменьшается. Способность адсорбировать основание («кислотные» или «акцепторные» свойства), напротив, почти не изменяется с ростом атомного веса металло-

* Термины «акцепторный» и «донорный» [26] в данном случае близки к терминам «кислотный» и «основной» и не имеют прямого отношения к терминам «акцептор» и «донор», применяемыми физиками для переходов электрона.

ида, что, вероятно, обусловлено тем, что основание адсорбируется на катионах цинка.

Изменение селективности катализаторов при замене металлоидов оказалось менее закономерным. Как указывалось выше, дегидрогенизационная активность растет с ростом молекулярного веса от ZnO к ZnTe. Одновременно в изученной области температур растет степень дегидрирования и падает степень дегидратации (за исключением ZnTe, для которого наблюдались сильные колебания процента дегидрирования). Энергия активации дегидратации на ZnS выше, чем на ZnO. Однако температура реакции снижается, так что вывода о снижении дегидратационной активности в этом направлении сделать нельзя. Для ZnS, ZnSe и ZnTe степень дегидратации составляла очень небольшую величину (несколько процентов) и возможно, что значительное участие в дегидратационной активности принимали кислотные примеси, например следы SO_4^{2-}, SeO_4^{2-} и др. Энергию активации дегидратации с той точностью, с которой измерялась энергия активации дегидрирования, определить было невозможно, так как кинетические кривые дегидратации определялись по разности кривых суммарного разложения и кривых дегидрирования. Кроме того, на ZnSe и на ZnTe наблюдались побочные процессы, дающие продукты, отличные от продуктов дегидрирования и дегидратации.

По данным Рубинштейна, Куликова и Захарова [7], степень дегидратации спирта была низкой для ZnO и ZnSe и достигала максимума в случае ZnS. Следует указать, что образец сульфида цинка в их работе содержал как до опыта, так и после опыта ZnO, а по нашим данным [29], при окислении ZnS резко возрастает дегидратация. Вероятно, и в опытах Рубинштейна, Куликова и Захарова дегидратация объясняется примесью ZnO. Предположение авторов об изменении фазового состава ZnS при реакции не подтверждается рентгенографическими данными (табл. 1) их работы, а также нашими радиохимическими и рентгенографическими измерениями [29].

Вывод, сделанный этими авторами в следующей работе [8], с позиции теории мультиплетов, о том, что большее междуатомное расстояние Me—X в бинарном соединении способствует при разложении спирта изменению избирательности в сторону дегидратации, нашей работой [3], так же как и данными самих авторов [7] по ZnO, ZnS и ZnSe, отнесенными к 1 *см*², не подтвердился. В самом деле [30], параметр кристаллической решетки возрастает в ряду ZeO → ZnSe·ZnO кристаллизуется в решетке вюрцита с параметром a_0 = 3,24 Å и междуатомным расстоянием Me—X = 1,968 Å. ZnS может кристаллизоваться в решетке вюрцита с a_0 = 3,81 Å и Me—X = 2,34 Å или в решетке цинковой обманки с a_0 = 5,412 Å и практически тем же междуатомным расстоянием Me—X = 2,36 Å. ZnSe и ZnTe кристаллизуются в решетке цинковой обманки. Для ZnSe a_0 = 5,65 Å, Me—X = 2,45 Å.; для ZnTe a_0 = 6,07 Å; Me—X = 2,63 Å. Таким образом, с ростом расстояния Me—X возрастала не степень дегидратации, а степень дегидрирования. Этот вывод, конечно, не опровергает вообще необходимости определенных геометрических соотношений для каталитической реакции. В частности, для дегидратации спиртов на поверхности катализатора должны, по-видимому [27, 28], существовать донорные и акцепторные (кислотные и основные) центры, на которых адсорбируется реагирующая молекула спирта, соответственно противоположными акцепторной и донорной частями молекулы, а для этого необходимо некоторое геометрическое соответствие. Однако можно присоединиться к мнению Хауффе [31], пришедшему к выводу, что активность и селективность катализаторов разложения изопропилового спирта определяется в первую очередь не положением атомов катализатора на его поверхности, а электронными свойствами катализатора.

Изменения свойств в ряду ZnO — ZnTe

Свойства	Вещество			
	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Энергия активации — дегидрирования в *ккал/мол*	25—46	18—41	15—22	—
Энергия активации дегидратации в *ккал/мол*	14—16	23—24	—	—
Интервал температур, в котором изучалось разложение спирта в °C	120—225	100—170	20—140	20—100
Разность электроотрицательностей Δx по Паулингу	2,1	1,1	1,0	0,7
Ширина запрещенной зоны U в eV	3,2	3,7	2,6	0,6
Диэлектрическая проницаемость ε	8,22	9,7	—	18,6
Подвижность носителей тока u в $см^2$/V·сек.	200	—	—	100
Радиус аниона по Паулингу в Å	1,40	1,84	1,98	2,21
Параметр решетки a_0 в Å	3,24	3,81(вюрцит),5,412 (сфалерит)	5,62	6,07
Расстояние Me—X в Å	1,968	2,34(вюрцит), 2,36 (сфалерит)	2,45	2,63

В таблице дана сводка данных, характеризующая изменения каталитических и физических констант в ряду ZnO — ZnTe.

В заключение авторы благодарят Ф. Ф. Волькенштейна и В. Б. Сандомирского за весьма ценную дискуссию по затронутым в статье вопросам.

ВЫВОДЫ

1. Существующие расчетно-теоретические работы по электронной теории хемосорбции и катализа не дают указаний на характер изменения каталитических свойств полупроводников, не содержащих *d*-электронов, при замене металлоида — аниона. Для установления имеющих место закономерностей было сопоставлено изменение каталитических свойств в ряду ZnO → ZnS → ZnSe → ZnTe по отношению к разложению изопропилового спирта с изменением ряда электрических характеристик этих полупроводников.

2. Отмечена симбатность изменения каталитической активности бинарного соединения MeX по отношению к дегидрированию спирта с изменением полярности связи, проявляющейся в изменении ряда электрических свойств. С ростом атомного веса металлоида в соединении MeX падает энергия активации дегидрирования спирта, растет диэлектрическая проницаемость, уменьшается ширина запрещенной зоны и разность электроотрицательностей. Зависимость осложняется изменением E с заполнением поверхности.

3. По литературным данным предположено, что действие катализаторов ZnS, ZnSe, ZnTe (возможно и ZnO) протекает в области преобладания собственной проводимости. Окончательный вывод можно сделать только после развернутых измерений электрических свойств полупроводника в условиях катализа. Предположено, что положение уровней примесной проводимости также может определяться положением элементов, образующих полупроводник, в периодической системе.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
31.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 422.
2. О. В. Крылов и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 266.
3. О. В. Крылов, М. Я. Кушнерев и Е. А. Фокина. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1413.
4. Б. В. Тронов и Л. А. Першина, Ж. общ. химии 24, 1608 (1954).
5. R. E. Stephens, B. Kee, D. Trivich, J. phys. Chem. 59, 966 (1955).
6. Y. Kaneko, Shokubai № 10, 20 (1954).
7. А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов и Б. А. Захаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 587.
8. А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов, А. А. Дулов и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 596.
9. C. T. H. Stoddart, C. Kemball, J. Coll. Sci. 11, 532 (1956).
10. С. З. Рогинский, Хим. наука и пром-сть 2, 138 (1957).
11. Ф. Ф. Волькенштейн, Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», ГХИ, М., 1955, стр. 213.
12. Ф. Ф. Волькенштейн, Проблема кинетики и катализа 8, 79 (1955).
13. А. Ф. Иоффе, Изв. АН СССР, сер. физ. 15, 477 (1951).
14. H. Welker, Z. Naturforsch. 7a, 744 (1952).
15. E. Mooser, W. B. Pearson, Phys. Rev. 101, 1608 (1956).
16. Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, М., 1950, стр. 15.
17. Н. А. Горюнова, Вопросы теории и исследования полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 29.
18. Л. Паулинг, Природа химической связи, ГХИ, М., 1947, стр. 71.
19. С. С. Шалыт, Электропроводность полупроводников, Изд. Лен. Дома научн. техн. проп., Л., 1956.
20. W. W. Piper, F. E. Williams, Phys. Rev. 84, 659 (1952).
21. S. E. Harrison, Phys. Rev. 93, 52 (1954).
22. D. G. Thomas, J. J. Landner, J. Chem. Phys. 25, 1136 (1956).
23. А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, Изд. АН СССР, М.—Л., 1954, стр. 316.
24. З. И. Кирьяшкина, Ф. М. Попов, Д. И. Биленко и В. М. Кирьяшкин, Ж. техн. физики 27, 85 (1957).
25. Г. М. Жаброва, Л. Н. Куцева и С. З. Рогинский, Докл. АН СССР 92, 569 (1953).
26. Н. Д. Соколов, Проблемы кинетики и катализа 8, 141 (1955).
27. H. Noller, R. Ostermeier, Z. Elektrochem. 60, 921 (1956).
28. Е. А. Шилов, Сб. «Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 749
29. О. В. Крылов и Е. А. Фокина, Проблемы кинетики и катализа, 9, 296 (1957).
30. E. Wyckoff, Crystall structure, v. 3, Intersci. publ., N. Y., 1948, стр. 10, 11.
31. K. Hauffe, Advances in Catalysis 7, 251 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

Э. А. БЛЮМБЕРГ, В. Г. ВОРОНКОВ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ГАЗОВОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ОЗОНОМ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНА

Предложенный одним из нас [1] метод газового инициирования цепных жидкофазных реакций в последнее время был проверен при осуществлении процессов окисления ряда углеводородов (н. декан [1], н. гексадекан [2], парафин [3], сжиженный бутан [4], циклогексан [5]) с применением нескольких инициаторов (HBr, NO_2, Cl_2). Газовое инициирование сводится, в первом приближении, к искусственному увеличению скорости зарождения цепей.

Поскольку процессы окисления, согласно Семенову [6], относятся к классу цепных реакций с вырожденными разветвлениями, то в ряде случаев оказывается достаточным осуществлять газовое инициирование лишь в течение непродолжительного начального периода в развитии реакции. Такое начальное стимулирование при применении газовых инициаторов может быть осуществлено весьма просто. Газовый инициатор вместе с кислородом или воздухом, которым проводится окисление, пропускается через жидкий углеводород или смесь углеводородов в течение некоторого времени, а затем подача инициатора прекращается при продолжающемся пропускании кислорода. При этом производится как бы начальный «запуск» реакции (начальный «толчок», приводящий к развитию цепной лавины химических превращений).

Любопытно отметить, что довольно часто кратковременное газовое инициирование оказывается даже более эффективным по сравнению с непрерывным. Очевидно, что в этих случаях отрицательную роль играют продукты взаимодействия инициирующих добавок с компонентами реагирующей смеси. Поэтому целесообразно прекращать стимулирующее воздействие, как только в системе создадутся условия, при которых цепной разветвляющийся процесс может развиваться с достаточной скоростью за счет своих внутренних возможностей, т. е. за счет разветвления цепи.

Наряду с этим известны случаи, когда непрерывное газовое инициирование оказывается более эффективным, нежели кратковременное. Так, например, обстоит дело при газовом инициировании двуокисью азота реакции окисления циклогексана [5]. Очевидно, что вопрос о продолжительности инициирующих воздействий зависит от ряда обстоятельств — от свойств продуктов взаимодействия компонентов реагирующей смеси с инициатором, от строения и свойств свободных радикалов цепной реакции, от характера элементарных реакций отдельных звеньев цепного механизма и т. п. Детальный анализ всех этих вопросов составляет программу общего изучения кинетики и химизма сложных цепных реакций, состоящих из многих макроскопических стадий.

Настоящая работа посвящена вопросу об оценке химических возможностей использования озона в качестве газового инициатора в процессах жидкофазного окисления. Несомненно, что озон, легко распадающийся на молекулу кислорода и атом кислорода являющийся бирадикалом, способен создавать в химически реагирующей системе повышенную концентрацию активных центров цепных реакций. Две свободные валентности атома кислорода могут «размениваться» с образованием двух

одновалентных радикалов ($\cdot O \cdot + RH \rightarrow \cdot R + \cdot OH$ и $\cdot OH + RH \rightarrow \rightarrow \cdot R + H_2O$), каждый из которых начинает обычные цепи окисления. Таким образом, озон должен принадлежать к числу наиболее эффективных инициаторов. Наряду с этим озон обладает еще и той особенностью, что кроме инициирующей функции должна также осуществляться и функция озона как окислителя. Существенно поэтому оценить соотношение между инициирующей и окисляющей функциями озона. Наконец нельзя не отметить, что применение озона по сравнению с другими инициаторами представляется весьма заманчивым в том смысле, что при этом в систему не вносится никаких дополнительных посторонних элементов. Тем самым при интерпретации результатов можно исключить различные предположения об участии в механизме реакции каких-либо соединений, образование которых в отсутствие инициатора принципиально невозможно.

Хорошо известно, что озон довольно широко применялся для инициирования процессов окисления углеводородов в газовой фазе. Добавка небольших количеств озона к кислороду, вводимому в реакцию при высоких температурах, повышает выходы кислородсодержащих соединений при окислении CH_4 [7], C_2H_6, C_3H_8 и C_4H_{10} [8], бензальдегида [9] и др. Количество связанного кислорода в продуктах реакции намного превышает величину добавки озона, что свидетельствует об инициирующем действии озона. Отмечено образование значительных количеств перекисей, альдегидов, спиртов и кислот в реакции C_3H_8, н. бутана и изобутана с кислородом в присутствии O_3 при 125—150° [10, 11], тогда как аналогичные процессы окисления в отсутствие O_3 начинаются при значительно более высоких температурах (~ 300°). Снижение температуры реакции при небольших добавках озона наблюдается также при окислении CH_4 [12], бензола [13] и др.

Инициирующее действие озона было изучено также при окислении н-гексана, н-гептана и триметилгептана [14] при 150—400°; при этом было отмечено как увеличение количества кислорода, вовлеченного в реакцию, так и понижение минимальной температуры окисления. В случае разветвленных углеводородов инициирующее действие озона оказывается значительно меньшим, чем для углеводородов с прямой цепью [15]. Таким образом, результаты по инициирующему действию озона в газовой фазе также указывают на целесообразность постановки опытов по проверке химических возможностей применения озона в качестве газового инициатора в цепных жидкофазных процессах окисления.

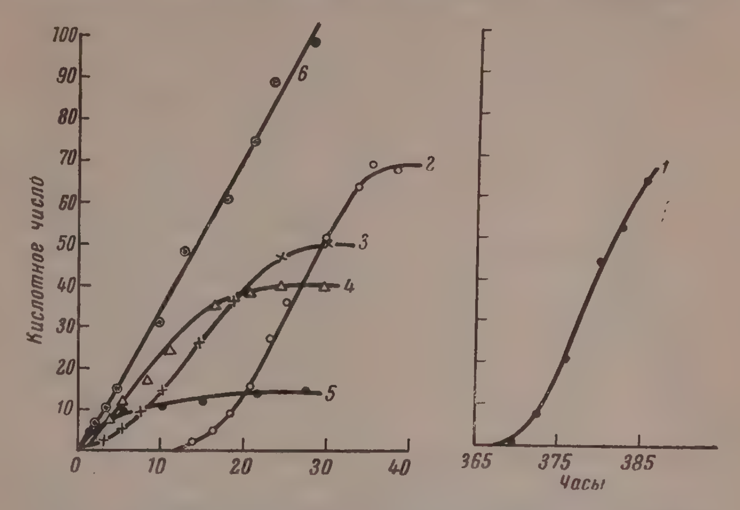
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе была применена методика окисления, описанная в ранее опубликованной статье [3]. Озонированный воздух получался в блоке стеклянных озонаторов. Содержание озона в воздухе определялось йодометрически и могло меняться в интервале от сотых долей до 12 объемн. %. Окислению подвергался парафин марки «Кепсен» из бурого угля ГДР. Результаты опытов наглядно показывают ряд особенностей, с которыми связано использование добавок озона к воздуху при окислении жидких углеводородов.

На фиг. 1 даны кинетические кривые роста кислотных чисел для окисления парафина при 126° при загрузке парафина 50 *г*, скорости продувания воздуха 18 *л/час* и содержание озона 2,2 объемн. %. Отчетливо виден эффект кратковременного начального стимулирования реакции окисления. Достаточно всего лишь двухминутного воздействия озона, чтобы период индукции реакции снизился с 370 до 12—13 час. При увеличении длительности воздействия озона наблюдается весьма своеобразный эффект. Скорость реакции возрастает (период индукции уменьшается) при одновременном снижении предельного выхода кислот. Если при двухминутном инициировании предельный выход кислот соответствует кислотному числу ~ 70 *мг*, то при временах инициирова-

ния, равных 20, 40 и 80 мин., предельные выходы в единицах кислотных чисел уменьшаются до 50, 40 и 15 *мг* соответственно.

Подобные эффекты наблюдаются в ряде других случаев при применении различных стимулирующих воздействий: чем больше добавки (или чем сильнее стимулирующее воздействие), тем больше скорость ре-



Фиг. 1. Кинетические кривые накопления кислот при окислении парафина при различных временах инициирования озонированным воздухом (содержание озона 2,2 объемн.%):

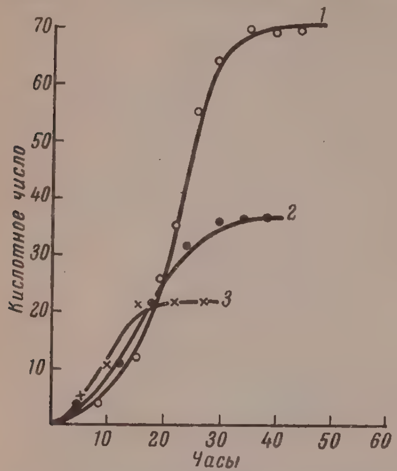
1 — окисление воздухом без инициатора; *2* — 2 мин.; *3*—20 мин.; *4*—40 мин.; *5* — 80 мин.; *6* — при непрерывном окислении озонированным воздухом (эффект изменения режима окисления) (ось времени разорвана между 40 и 365 час.)

акции, но меньше глубина превращения. В этой связи несколько парадоксально выглядят опыты с непрерывным пропусканием озонированного воздуха — соответствующая кинетическая кривая идет с наибольшей скоростью и до очень больших глубин окисления. Создается впечатление, что в данном случае имеет место изменение механизма окисления.

При продолжительном воздействии озона, в соответствии с изложенными наблюдениями, должно достигаться значительное снижение периода индукции при одновременном уменьшении предельного выхода кислот. Это означает, что развитие процесса окисления молекулярным кислородом, т. е. реализация эффекта начального «толчка», оказывается сильно подавленным. Одновременно на опыте мы наблюдаем процесс глубокого окисления. Очевидно, что при этом вступает в действие другой механизм окисления. Естественно предположить, что процесс окисления молекулярным кислородом уступает место процессу окисления озоном. Именно этот новый режим и отражает кинетическая кривая для случая непрерывного пропускания озонированного воздуха.

Правдоподобность такого взгляда на изменение режима окисления подтверждается также следующей оценкой. К моменту, когда при непрерывном пропускании озонированного воздуха (2,2% O_3) достигается значение кислотного числа 100 *мг*, т. е. через 28 час., расходуется $2{,}56 \cdot 10^{23}$ молекул озона (пропускается 10,55 *л*, выходит из реактора 0,5 *л* непрореагировавшего озона). Кислотному числу 100 *мг* соответствует наличие $1{,}08 \cdot 10^{21}$ молекул кислот в 1 *г* оксидата или $5{,}4 \cdot 10^{22}$ молекул во всей загрузке (50 *г* парафина). Если считать, что все кислоты образуются за счет активного кислорода озона, причем на одну молекулу кислоты и одну молекулу воды требуется три молекулы озона, то на образование кислот должно быть затрачено $1{,}62 \cdot 10^{22}$ молекул озона.

Из анализа продуктов окисления на перекиси, карбонильные соединения, спирты и эфиры следует, что в этих условиях количество образующихся кислот всегда превышает суммарное количество всех остальных кислородсодержащих соединений. Следовательно, можно предположить, что остальной озон, израсходованный в реакции ($0{,}94 \cdot 10^{23}$ молекул), пошел на образование этих веществ. Таким образом, надо, по-видимому, сделать вывод о том, что практически все окисление при непрерывной подаче озонированного воздуха осуществляется за счет активного кислорода озона. Если же молекулярный кислород в этом случае и вовлекается в реакцию, то в весьма малых количествах. Этот вывод представляет интерес не только с точки зрения разработки процессов окисления с применением озонированного воздуха, но и с научной стороны для создания теории газового инициирования.

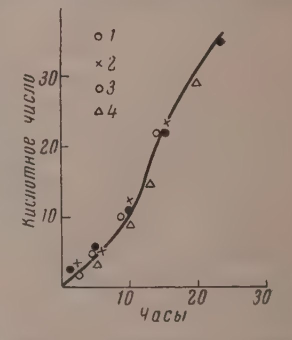


Фиг. 2. Кинетические кривые накопления кислот при 10-минутном инициировании воздухом, содержащим различные концентрации озона:

1 — 2,2%; 2 — 4,1%; 3 — 5,4% O_3 по объему, температура 126°

Фиг. 2 также подтверждает вывод о том, что сильное стимулирование процесса наряду с его ускорением приводит к снижению предельных глубин превращения. Действительно, увеличение содержания озона в воздухе от 2,2 до 4,1 и 5,4% несколько увеличивает скорость окисления, но приводит к предельным выходам кислот, равным соответственно 70, 36 и 21 единицам кислотного числа.

Интересные результаты были получены при применении различных температурных режимов во время искусственной начальной макроскопической инициирующей стадии и во время развития окисления, обусловленного начальным «толчком». Инициирование озоном (содержание озона в воздухе 5,4 объемн. %) осуществлялось в течение 3 мин. при 70, 90, 110 и 126°. Затем изучалось развитие процесса окисления при температуре 126°. Во всех случаях, как видно из фиг. 3, кинетическая кривая накопления кислотных чисел оказалась одной и той же. Применение озона в качестве газового инициатора окисления парафина представляет, по-видимому, и практический интерес.



Фиг. 3. Кинетика накопления кислот при разных температурах инициирования:

1 — 70°; 2 — 90°; 3 — 110°; 4 — 126°. Время инициирования 3 мин., 5,4% O_3 в воздухе

В настоящее время окисление парафина в заводских условиях осуществляется при катализе окислами марганца, что приводит к ряду осложнений при осуществлении процесса. Замена существующего технологического режима на режим, включающий газовое инициирование озоном, упростит производственный процесс и может позволить осуществить переход на непрерывный режим окисления. В связи с этими перспективами весьма существенно отметить, что окисление озонированным воздухом обеспечивает хорошее качество оксидата, удовлетворяющее требованиям, предъявляемым производством синтетических жирных кислот. Наряду с этим при непрерывной подаче озонированного

воздуха удается достигнуть наиболее полного использования сырья (более высокие значения кислотных чисел при сохранении качества оксидата).

В таблице приведены сравнительные характеристики оксидата, получаемого в заводских условиях при окислении в присутствии марганцевого катализатора (температура начала реакции 125°, затем 108°)

Характеристика оксидиата	Парафин, окисленный озонированным воздухом		Заводской оксидат
Кислотное число	95	245	70
Эфирное число	52	77	45
Содержание жирных кислот в %	47	58	32
Характеристика жирных кислот:			
кислотное число	196	238	190
эфирное число	29,7	33,8	30,0
карбонильное число	50,6	81,8	14,0
йодное число	9,3	28,6	3,0
колич. оксикислот в %	6	20	1,5

и оксидата, полученного при непрерывном окислении озонированным воздухом (2,2 объемн. % O_3) при температуре 90°. Эти сравнительные данные были получены по нашей просьбе в лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института жиров на Шебекинском комбинате под руководством Н. К. Маньковской.

ВЫВОДЫ

1. Кратковременное воздействие небольших количеств озона в смеси с воздухом стимулирует дальнейшее развитие цепной реакции окисления парафина молекулярным кислородом.

2. Непрерывное окисление парафина озонированным воздухом обеспечивает большую скорость окисления парафина и высокие выходы жирных кислот, по-видимому, за счет окисления активным кислородом озона при незначительном вовлечении в реакцию молекулярного кислорода.

Институт химической физики
Академии наук СССР и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР **102**, 559 (1955).
2. Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии **30**, 847 (1956).
3. Э. А. Блюмберг и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 274.
4. Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР **110**, 245 (1956).
5. Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии **31**, 1266, (1957).
6. Н. Н. Семенов. Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
7. P. Monceaux, Mem. services chim. d'Etat (Paris) **33**, 423 (1947).
8. I. Carceller, Fernandes, Anal. fis. guim. **36**, 235 (1940).
9. E. Briner, Ph. de Chastonay, H. Paillard, J. Sper, Helv. chim. acta **37**, 1346 (1954).
10. E. Brinner, I. Carceller, Helv. chim. acta **18**, 973 (1935).
11. C. C. Schubert, R. N. Pease, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2044, 5553 (1956)
12. Н. А. Клейменов, И. Н. Антонова, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии **30**, 794 (1956).
13. И. И. Иоффе, Я. С. Левин и И. Г. Кронич, Ж. физ. химии **28**, 1395 (1954).
14. E. Brinner, Ch. E. Djabri, H. Paillard, Helv. chim. acta **21**, 95 (1938).
15. E. W. Blair, T. S. Wheeler, J. Soc. Chem. Ind. **41**, 303 (1922).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

А. Е. АРБУЗОВ и Е. А. КРАСИЛЬНИКОВА

О ДЕЙСТВИИ ГАЛОИДНЫХ ТРИАРИЛМЕТИЛОВ НА СЕРЕБРЯНЫЕ СОЛИ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ

Реакция Михаэлиса-Беккера — взаимодействие различных галоидопроизводных с солями диалкилфосфористых кислот — представляет высокий интерес. Течение этой реакции чрезвычайно разнообразно и часто зависит от сравнительно небольшого изменения одного из факторов. Реакция чаще всего протекает либо с образованием производных трехвалентного фосфора, либо с образованием производных пятивалентного фосфора.

Изучая реакции хлористого и бромистого трифенилметила с серебряными солями диалкилфосфористых кислот, А. Е. Арбузов [1] в 1939 г. нашел, что в зависимости от природы галоида реакция, как правило, протекает в двух различных направлениях. Первый тип—реакции с хлористым трифенилметилом — выражается схемой:

$$(RO)_2POAg + ClC(C_6H_5)_3 \rightarrow AgCl + (RO)_2POC(C_6H_5)_3, \quad (1)$$
$$R = CH_3;\ C_2H_5;\ n\text{-}C_3H_7;\ i\text{-}C_3H_7;\ i\text{-}C_4H_9;$$

т. е. образуются смешанные эфиры фосфористой кислоты. По второму типу протекают реакции бромистого трифенилметила с серебряными солями диалкилфосфористых кислот по схеме:

$$(RO)_2POAg + BrC(C_6H_5)_3 \rightarrow AgBr + (RO)\overset{O}{\overset{/\!/}{P}}-C(C_6H_5)_3, \quad (2)$$
$$R = CH_3;\ C_2H_5;\ n\text{-}C_3H_7;\ i\text{-}C_4H_9;$$

т. е. образуются производные триарилметилфосфиновых кислот. Однако серебряная соль диизопропилфосфористой кислоты с бромистым трифенилметилом неожиданно прореагировала по уравнению (1).

Таблица 1

Ar_3CHal	$(i\text{-}C_3H_7O)_2POAg$	(втор.-$C_4H_9O)_2POAg$
$(C_6H_5)_3CCl$	$(C_6H_5)_3COP(OC_3H_7)_2$	$(C_6H_5)_3COP(OC_4H_9)_2$
$(C_6H_5)_3CBr$	$(C_6H_5)_3COP(OC_3H_7)_2$	$(C_6H_5)_3COP(OC_4H_9)_2$
$(ClC_6H_4)_3CCl$	$(ClC_6H_4)_3COP(OC_3H_7)_2$	$(ClC_6H_4)_3COP(OC_4H_9)_2$
$(ClC_6H_4)_3CBr$	$(ClC_6H_4)_3COP(OC_3H_7)_2$	$(ClC_6H_4)_3COP(OC_4H_9)_2$

Представляло интерес выяснить, как будут вести себя в синтезах серебряные соли диалкилфосфористых кислот с другими вторичными радикалами. Реакции, проведенные нами с хлористыми и бромистыми производными трифенилметила, с одной стороны, и замещенными в ядре галоидными триарилметилами, с другой стороны, показали, что ди-вторично бутилфосфористое серебро реагирует аналогично диизопропилфосфористому серебру по уравнению (1) (табл. 1). Таким образом, соли кислот,

содержащих вторичные радикалы, реагируют отлично от солей кислот, содержащих первичные радикалы. Заместитель (хлор) в ароматическом ядре галоидопроизводного, как видно, не изменяет направления течения реакции.

Иная картина наблюдается при исследовании реакций серебряных солей диалкилфосфористых кислот, содержащих первичные радикалы — диэтилфосфористого и диизобутилфосфористого серебра. В зависимости от строения ароматических радикалов галоидопроизводных реакция протекает различно (табл. 2). Исследовались реакции хлористого и бромистого трифенилметила и его производных *o*, *p*′, *p*″-трихлортрифенилгалоидметанов и три-*p*-толилгалоидметанов.

Таблица 2

Ar_3CHal	$(C_2H_5O)_2POAg$	$(i\text{-}C_4H_9O)_2POAg$
$(C_6H_5)_3CCl$	$(C_6H_5)_3COP(OC_2H_5)_2$	$(C_6H_5)_3COP(OC_4H_9)_2$
$(C_6H_5)_3CBr$	$(C_6H_5)_3C\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2$	$(C_6H_5)_3C\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_4H_9)_2$
$(ClC_6H_4)_3CCl$	$(ClC_6H_4)_3COP(OC_2H_5)_2$	$(ClC_6H_4)_3COP(OC_4H_9)_2$
$(ClC_6H_4)_3CBr$	$(ClC_6H_4)_3COP(OC_2H_5)_2$	$(ClC_6H_4)_3COP(OC_4H_9)_2$
$(CH_3C_6H_4)_3CCl$	$(CH_3C_6H_4)_3C\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2$	$(CH_3C_6H_4)_3C\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_4H_9)_2$
$(CH_3C_6H_4)_3CBr$	$(CH_3C_6H_4)_3C\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2$	$(CH_3C_6H_4)_3C\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_4H_9)_2$

При наличии заместителя хлора в ароматическом ядре галоидопроизводного показано, что реакции протекают по первому типу — одинаково как для хлор-, так и для бромтританов образуя смешанные эфиры фосфористой кислоты. Наоборот, если заместителем в ядре является метильный радикал, то реакция протекает по второму типу — одинаково для хлор- и бромтританов, т. е. образуются диэфиры алкилфосфиновых кислот как производные пятивалентного фосфора. Все указанные реакции проводились в одинаковых условиях, при температуре кипения растворителя бензола.

Изучение механизма реакций, протекающих по первому типу, затрудняется тем, что выделить продукт реакции чрезвычайно трудно. Нам удалось выделить лишь один смешанный эфир, а именно $(i\text{-}C_3H_7)_2POC$—$(C_6H_4Cl)_3$ в кристаллическом состоянии. В остальных случаях образование смешанных фосфитов было доказано косвенным путем. Одним из доказательств явился тот факт, что в реакциях, протекающих по первому типу, галоидного серебра выпадает значительно меньше количества, рассчитанного по теории. Очевидно, галоидное серебро участвует в образовании комплекса со смешанным эфиром фосфористой кислоты.

Комплексные соединения триэтилового и некоторых других фосфитов с галоидным серебром были получены ранее [2, 3]. Авторы показали, что эти комплексы, устойчивые лишь до температур, не превышающих 60°, и при более высокой температуре разрушаются. Действительно, в одном из опытов мы наблюдали присоединение неотфильтрованного осадка AgCl к фосфиту, находящемуся в растворе. Этот осадок снова выпадал при нагревании. В тех же случаях, когда реакция протекает по второму типу, галоидное серебро выделяется сразу в количестве, близком к теоретическому.

А. Е. Арбузов [4] наблюдал, что при проведении реакции без растворителя при температуре плавления галоидопроизводного реакция протекает иначе. Так, добавлением серебряной соли диметилфосфористой кислоты к

расплавленному трифенилхлорметану был получен диметиловый эфир трифенилметилфосфиновой кислоты.

Мы поставили ряд опытов с целью выяснить влияние температуры и природы растворителя на течение изучаемых реакций. Опыты проводились в запаянных трубках в растворе бензола, но без нагревания. Оказалось, что реакции без нагревания протекают так же, как и при нагревании. При замене растворителя бензола на эфир направление реакций не изменилось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение галоидных триарилметанов. Хлористые производные трифенилметила [5], *o*, *p'*, *p''*-трихлортрифенилметил [6], три-*p*-толилметила [7] получены по реакции Фриделя — Крафтса — Густавсона. Омылением хлористых производных получены соответствующие карбинолы [8], которые при действии бромистого водорода [9] или бромистого ацетила [10] превращались в бромистые производные.

Получение диалкилфосфористых кислот и их серебряных солей. Диалкилфосфористые кислоты получались обычно действием PCl_3 на соответствующие безводные спирты. Ди-вторичнобутилфосфористая кислота, впервые полученная нами, имела следующие константы: т. кип. 103—104° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4190; d_0^{20} 0,9754; найдено *MR* 50,22; вычислено *MR* 50,01

Найдено %: P 16,02; 16,09

$C_8H_{19}O_3P$. Вычислено %: P 15,98

Серебряные соли получались по методу, разработанному А. Е. Арбузовым [1].

Получение диэфиров алкилфосфиновых кислот. Диэфиры *o*, *p'*, *p''*-трихлортрифенилметилфосфиновой и три-*p*-толилметилфосфиновой кислот, необходимые нам для сравнения, были получены реакцией арбузовской перегруппировки [11]. Данные анализа, температура плавления и выход продукта приведены в табл. 3.

Таблица 3

Формула вещества	Т. пл. в °С	Найдено P в %	Вычислено P в %	Выход в %
$(C_2H_5O)_2P(=O)—C(C_6H_4Cl)_3$	116—117	6,67 6,20	6,45	54,9
$(C_2H_5O)_2P(=O)—C(C_6H_4CH_3)_3$	127—129	7,12 7,18	7,33	47,3
$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(=O)—C(C_6H_4Cl)_3$	190—191	6,20	6,06	88,2
$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(=O)—C(C_6H_4CH_3)_3$	108—110	6,54 6,76	6,87	66
(втор. - $C_4H_9O)_2P(=O)—C(C_6H_4Cl)_3$	121—122	5,70 5,67	5,74	42,3
(втор. - $C_4H_9O)_2P(=O)—C(C_6H_4CH_3)_3$	110—111	6,34	6,47	40
$C_4H_9O)_2P(=O)—C(C_6H_4Cl)_3$	107—108	5,65	5,74	55
$(i\text{-}C_4H_9O)_2P(=O)—(C_6H_4CH_3)_3$	94—96	6,35 6,63	6,48	50

Взаимодействие серебряных солей диалкилфосфористых кислот с триарилгалоидметанами. Все реакции проводились в одинаковых условиях. Результаты реакций приведены в табл. 1 и 2. Константы полученных по реакциям второго типа диэфиров алкилфосфиновых кислот сравнивались с константами диэфиров, полученных реакцией арбузовской перегруппи-

ровки (табл. 3). Температуры плавления совпадают. Смешанные пробы депрессии не давали. Образование по реакциям первого типа трехвалентных смешанных эфиров фосфористой кислоты доказывалось омылением.

В качестве примера приведем описание взаимодействия серебряной соли диизопропилфосфористой кислоты с *o*, *p*′, *p*″-трихлортрифенилхлорметаном. 4,89 *г* диизопропилфосфористого серебра нагревалось с 6,84 *г* *o*, *p*′, *p*″-трихлортрифенилхлорметана в 25 *мл* сухого бензола в течение 30 мин. на водяной бане. Выпавшее хлористое серебро отфильтровано. Раствор дважды был нагрет до кипения, и выделявшееся дополнительно количество AgCl отфильтровывалось, затем промывалось на фильтре бензолом, спиртом, водой и высушивалось. Выделилось 9,35 *г* AgCl вместо 9,42 *г* от теорет. Из фильтрата был отогнан бензол. После отсасывания полученное масло оставлено под вакуумом в эксикаторе. На следующий день из масла выпали кристаллы, которые были отфильтрованы и промыты на фильтре бензином. Вес кристаллов 1,95 *г*. Выход составляет 21,29% от теорет. Дважды перекристаллизованные из бензина кристаллы имеют т. пл. 128—129°

Найдено %: P 6,59; 6,03
$C_{25}H_{26}O_3Cl_3P$. Вычислено %; P 6,05.

О м ы л е н и е. 0,4 *г* диизопропил (*o*, *p*′, *p*″-трихлортрифенилметил)-фосфита запаяно в трубке с 4 *мл* концентрированной HCl и 25 *мл* воды. Трубка нагревалась в течение 3 час. при 150°. Полученные кристаллы отфильтрованы, промыты водой, высушены; перекристаллизованные из бензина имели т. пл. 109—110°. Смешанная проба с *o*, *p*′, *p*″-трихлортрифенилкарбинолом депрессии температуры плавления не дала.

Взаимодействие серебряных солей диалкилфосфористых кислот с триарилгалоидметанами без нагревания. Все реакции проводились в одинаковых условиях. Так как продукты реакции оказались такие же, как и при нагревании, приведем описания лишь одного опыта. В трубке под двуокисью углерода запаяно 1,27 *г* *o*, *p*′, *p*″-трихлортрифенилхлорметана, 0,81 *г* диэтилфосфористого серебра и 4 *мл* абсолютного эфира. Через 15 дней трубка вскрыта. Вместо 4,7 *г* выделилось 0,2 *г* хлористого серебра, т. е. 12,5% от теорет. Эфирный раствор поставлен в эксикатор, и через некоторое время выпало еще небольшое количество — 0,12 *г* AgCl. Раствор длительное время оставался в эксикаторе над $CaCl_2$. Выпало небольшое количество кристаллов, имеющих т. пл. 108—109°. Смешанная проба с *o*, *p*′, *p*″-трихлортрифенилкарбинолом депрессии температуры плавления не дала.

Оставшееся желтое некристаллизующееся масло было омылено 10%-ной HCl и выделены кристаллы *o*, *p*′, *p*″-трихлортрифенилкарбинола с т. пл. 109—110°.

ВЫВОДЫ

1. На направление реакции серебряных солей диалкилфосфористых кислот с галоидными триарилметилами оказывает влияние строение радикалов, входящих в кислоты, природа галоида и заместителя в ядре.
2. Серебряные соли диэтил-, диизобутил-, диизопропил- и ди-вторичнобутилфосфористых кислот с хлористым триарилметилом дают смешанные эфиры фосфористой кислоты (1-й тип).
3. Серебряные соли диалкилфосфористых кислот с радикалами первичного строения с бромистым триарилметилом дают эфиры триарилметилфосфиновой кислоты (2-й тип).
4. Серебряные соли диалкилфосфористых кислот, содержащих радикалы вторичного строения, с бромистым трифенилметилом дают смешанные эфиры фосфористой кислоты (1-й тип).

5. Наличие заместителя в ароматическом ядре галоидопроизводного также оказывает влияние на направление реакции: при заместителе хлоре реакция протекает по 1-му типу, при заместителе метиле — по 2-му типу.

Казанский химико-технологический институт

Поступило 29.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, Механизм реакций двойного обмена таутомерных органических соединений, Тр. сессии Академии наук СССР по органической химии, 1939; А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд-во АН СССР, М., 1952.
2. А. Е. Арбузов и А. Е. Карташев, Ж. русск. физико-хим. общ-ва 45, 79 (1913).
3. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 809.
4. А. Е. Арбузов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1946, 285.
5. Синтезы органических препаратов, сб. 3, ИЛ, 1952, стр. 427.
6. M. Gomberg, L. Cone, Ber. 39, 3981 (1906).
7. П. И. Алимов, Диссертация, Казань, 1946.
8. M. Gomberg, Ber. 37, 1629 (1904).
9. A. Mothwurf, Ber. 37, 3156 (1904).
10. M. Gomberg, L Cone, Ber. 40, 3088 (1907).
11. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, Ж. русск. физико-хим. общ-ва 61, 217 (1929).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

А. Е. АРБУЗОВ и В. С. АБРАМОВ

К ВОПРОСУ О ДЕЙСТВИИ ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ НА СОЛИ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ

В 1929 г. А. Е. Арбузовым и Б. А. Арбузовым было найдено, что бромпроизводные триарилметана с диэтилфосфористым натрием дают свободные радикалы триарилметильного ряда, тогда как хлорпроизводные реагируют нормально и дают эфиры триарилметилфосфиновой кислоты [1].

В 1936 г. А. Е. Арбузов на сессии Академии наук СССР в докладе о механизме реакций двойного обмена металлических производных таутомерных органических соединений таутомерию производных фосфора поставил в один ряд с кетоэнольной и лактимлактамной [2]. Разбирая и обобщая экспериментальный материал, А. Е. Арбузов сделал заключение, что реакции двойного обмена солей диалкилфосфористых кислот и галоидопроизводных триарилметильного ряда зависят как от природы галоида, так и от природы металла. Соли диалкилфосфористых кислот щелочных металлов (Li, Na, K, Rb и Cs) с трифенилбромметаном реагируют с образованием свободных радикалов, тогда как трифенилхлорметан дает эфиры трифенилметилфосфиновой кислоты; медные соли с бромистым тритилом дают свободные радикалы, а с хлористым тритилом — смешанные эфиры.

Оказалось, что в реакциях триарилбром- и хлорметанов и бром- и хлормалоновых эфиров с диэтилфосфористым натрием и калием наблюдается определенный параллелизм [3]. Броммалоновый эфир, как и триарилбромметаны, по-видимому, дает свободные радикалы, превращающиеся в процессе реакции в эфир этантетракарбоновой кислоты, тогда как с хлормалоновым эфиром реакции идут иначе [4].

Галоидозамещенные простые эфиры имеют большую реакционную способность [5]. Это обстоятельство обещало дать интересный материал по изучению влияния природы галоида и металла в реакциях с солями диалкилфосфористых кислот. Проведенное экспериментальное исследование показало, что монохлорметиловый эфир с диэтилфосфористым натрием реагирует нормально и дает этиловый эфир метоксиметилфосфиновой кислоты. В опытах, когда монохлорметилового эфира бралось менее теоретического количества, обнаруживалось незначительное количество триэтилфосфита, который идентифицировался в виде комплекса с однойодистой медью [6]. Ожидаемого смешанного фосфита обнаружено не было. Были сделаны попытки получить продукты присоединения смешанного фосфита с однобромистой и однойодистой медью в процессе его образования. Для этого были проведены опыты действия монохлорметилового эфира на диэтилфосфористый натрий в присутствии однойодистой меди и в присутствии продукта присоединения однобромистой меди к трифенилфосфиту. Опыты, однако, не привели к положительным результатам.

Монобромметиловый эфир с диэтилфосфористым натрием дает, как и хлорметиловый, этиловый] эфир метоксиметилфосфиновой кислоты.

Однако если продукты реакции разгонять, не отделяя образовавшегося бромистого натрия, то образуется соль эфира по схеме:

$$\text{I)}\ (C_2H_5O)_2PONa + BrCH_2OCH_3 = (C_2H_5O)_2{=}P(ONa)(Br)(CH_2OCH_3)$$

$$\text{II)}\ (C_2H_5O)(C_2H_5O)P(ONa)(Br)(CH_2OCH_3) = (C_2H_5O)(O{=})P(ONa)(CH_2OCH_3) + C_2H_5Br$$

или

$$\text{IIa)}\ (C_2H_5O)_2P(ONa)(Br)(CH_2OCH_3) = (C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2OCH_3 + NaBr$$

$$\text{III)}\ (C_2H_5O)_2P(=O)-CH_2OCH_3 + NaBr = (C_2H_5O)(NaO)P(=O)(CH_2OCH_3) + C_2H_5Br$$

При проведении реакции обычно выпадает бромистый натрий, надо полагать потому, что реакция образования соли эфира — вторичная и идет по схеме IIa и III.

Диметилфосфористый натрий с монохлор- и монобромметиловыми эфирами реагирует аналогично диэтилфосфористому натрию и дает метиловый эфир метоксиметилфосфиновой кислоты. При разгонке продуктов реакции монобромметилового эфира и диметилфосфористого натрия с образовавшегося бромистого натрия получается натриевая соль эфира метоксиметилфосфиновой кислоты.

Монобромметиловый эфир с серебряными солями диалкилфосфористых кислот реагируют так же, как и с натриевыми солями, и дает соответствующие эфиры метоксиметилфосфиновой кислоты. Реакция в бензоле протекает с предварительным растворением серебряной соли и, очевидно, с образованием продукта присоединения галоидозамещенного простого эфира к серебряной соли диалкилфосфористой кислоты по схеме:

$$(RO)_2POAg + BrCH_2OCH_3 = (RO)_2P(OAg)(Br)(CH_2OCH_3) \text{ или возможно } \left[(RO)_2P(OAg)(CH_2OCH_3)\right]^{+} Br^{-}.$$

Продукты присоединения представляют собой прозрачные, глицеринообразные жидкости, которые при продолжительном стоянии не кристаллизуются. Выделить поэтому продукт присоединения в химически чистом виде не представилось возможным. Продукт при нагревании выше 100° разлагается с выделением галоидного серебра и образованием эфиров метоксиметилфосфиновой кислоты.

Хлорметиловый эфир с серебряными солями диалкилфосфористых кислот реагирует также с растворением серебряной соли и образованием, вероятно, продукта присоединения, представляющего собой прозрачные, сиропообразные жидкости. При нагревании полученный продукт выделяет хлористое серебро и, видимо, смешанные эфиры фосфористой кислоты, которые при перегонке диспропорционируют и дают фосфиты, соответствующие радикалам серебряной соли; так, в опыте с диэтилфосфористым серебром констатирован триэтилфосфит при помощи образования продукта присоединения однойодистой меди. Жидкие продукты показывают реакцию с однойодистой медью, однако в чистом виде ни смешанных фосфитов, ни продуктов присоединения с однойодистой медью выделено не было.

Действие трифенилбромметана на продукты присоединения хлорметилового эфира к диэтилфосфористому серебру дает после омыления трифенилметилфосфиновую кислоту, тогда как эта реакция с продуктом присоединения бромметилового эфира к диэтилфосфористому серебру приводит к трифенилкарбинолу, что указывает на различное течение этих реакций. Позднее, при изучении аналогичных реакций было показано, что α,α-дихлор- и α,α-дибромметиловые эфиры с диэтилфосфористым натрием и калием дают этиловый эфир дифосфонметилового эфира, а при разгонке продуктов реакции с образовавшихся хлористого или бромистого натрия или калия — динатриевую или калиевую соль—кислого эфира дифосфонметилого эфира [7, 8]. Хлор- и бромметилбензиловый эфир с диэтил- и дибутилфосфористым натрием дают эфиры бензилоксиметилфосфиновой кислоты, а при разгонке продуктов реакции с хлористого или бромистого натрия—натриевую соль кислого эфира бензилоксиметилфосфиновой кислоты. Те же соли-эфиры образуются при нагревании бромистого натрия и эфира бензилоксиметилфосфиновой кислоты и дифосфонметилового эфира [8]. Другие галоидные алкилы с солями диалкилфосфористых кислот, в частности и ди-β-метоксиэтил- и ди-β-этоксиэтилфосфористым натрием, реагируют с образованием солей [9].

Йодистые алкилы с диэтилфосфористым и ди-β-метоксиэтилфосфористым натрием, видимо, образуют продукты присоединения, которые распадаются или на йодистый натрий и эфир алкилфосфиновой кислоты, или на йодистый алкил и соль кислого эфира алкилфосфиновой кислоты [10].

Галоидные соли щелочных металлов (Li, Na и K) реагируют при нагревании с эфирами алкилфосфиновых кислот (например, метоксиметилфосфиновой) и дают продукты присоединения по P=O-связи. При более высокой температуре продукты присоединения распадаются на галоидный алкил и соль кислого эфира алкилфосфиновой кислоты [11].

Реакция Михаэлиса-Беккера [12], если она проходит нормально и приводит к эфирам алкилфосфиновых кислот, по всей вероятности, протекает, как и перегруппировка Арбузова, в две стадии. В первую стадию образуется продукт присоединения, во вторую — продукт, распадающийся обычно на галоидный натрий и эфир алкилфосфиновой кислоты или, в некоторых случаях, на галоидный алкил и соль-эфир алкилфосфиновой кислоты. Но от этого общего правила имеются отступления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие монобромметилового эфира на диэтилфосфористый натрий

Опыт 1. К диэтилфосфористому натрию, полученному из 2,2 *г* металлического натрия и 13,5 *г* диэтилфосфористой кислоты, в 230 *мл* сухого эфира было прилито 12,2 *г* монобромметилового эфира, разбавленного трехкратным количеством сухого эфира. Быстро выпадает бромистый натрий (теоретическое количество). Эфир был отогнан, а остаток разогнан в вакууме и имел т. кип. 102—103° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4250; d_{15}^{15} 1,096; выход этилового эфира метоксиметилфосфиновой кислоты 14,0 *г* (78%).

Опыт 2. Опыт проведен в аналогичных условиях и с теми же количествами исходных веществ, но разгонка продуктов реакции в вакууме производилась с выпавшего в осадок бромистого натрия. При температуре бани ~200° осадок растворился. По всей массе произошло как бы вскипание. Вакуум в системе нарушился. При 160° продукт застыл в твердую массу, которая растворяется в воде и спирте и не растворяется в эфире и бензоле. Продукт очищался высаживанием эфиром из спиртового раствора. После двух перекристаллизаций температура плавления натриевой соли-эфира метоксиметилфосфиновой кислоты 176—177°. Выход теоретический

Найдено %: P 17,57

$C_4H_{10}O_4PNa$. Вычислено %: P 17,61.

Твердый продукт был омылен 10%-ной соляной кислотой в запаянной трубке при 150—160°. Из продуктов омыления был выделен хлористый натрий — теоретическое количество; остаток при продолжительном стоянии в вакуум-эксикаторе не закристаллизовался.

Действие монохлорметилового эфира на диэтилфосфористый натрий

К диэтилфосфористому натрию, полученному из 3,2 *г* металлического натрия в 200 *мл* сухого эфира и 19,0 *г* диэтилфосфористой кислоты, было прилито 9,5 *г* (на 15% меньше от теорет.) монохлорметилового эфира, разбавленного равным объемом эфира. Только после того, как было прилито около одной третьей части монохлорметилового эфира, остается неисчезающее помутнение от хлористого натрия. Затем продукты реакции были разогнаны в вакууме. Получены фракции: первая — небольшое количество кипящей до 78° (1,5 *мм*) и вторая — этиловый эфир метоксиметилфосфоиновой кислоты с т. кип. 80—80,5° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4253; d_{15}^{15} 1,096; выход 12,5 *г* (58,7%)

Найдено %: Р 16,82
$C_6H_{15}O_4$·Вычислено %: Р 17,03.

Первая фракция реагирует при нагревании с однойодистой медью и дает кристаллический продукт с т. пл. 108—109°. Смешанная проба температуры плавления с продуктом, полученным из триэтилфосфита, депрессии не дает.

Действие монохлорметилового эфира на диэтилфосфористый натрий в присутствии продукта присоединения однобромистой меди к фениловому эфиру фосфористой кислоты

В растворе диэтилфосфористого натрия в сухом эфире, содержащего 0,15 *г* металлического натрия, было растворено 2,5 *г* продукта присоединения однобромистой меди к трифенилфосфиту, а затем прилито 0,5 *г* монохлорметилового эфира. Реакционная смесь нагревалась непродолжительное время. Выпавший хлористый натрий был отфильтрован. Эфир отогнан. В остатке остался продукт присоединения однобромистой меди к трифенилфосфиту с т. пл. 91°.

Действие монобромметилового эфира на диметилфосфористый натрий

К диметилфосфористому натрию, полученному из 3,3 *г* натрия в 300 *мл* сухого эфира и 15,8 *г* диметилфосфористой кислоты, было прилито 17,8 *г* монобромметилового эфира. Продукты реакции нагревались. Раствор с бромистого натрия был декантирован. При разгонке в вакууме остатка был получен метиловый эфир метоксиметилфосфиновой кислоты с т. кип. 91—92° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4242; выход 8,0 *г* (40,0%).

Действие монохлорметилового эфира на диметилфосфористый натрий

К диметилфосфористому натрию, полученному из 3,3 *г* натрия в 300 *мл* сухого эфира и 15,8 *г* диметилфосфористой кислоты, было прилито 11,5 *г* монохлорметилового эфира. Эфирный раствор с хлористого натрия был слит. При разгонке продуктов реакции был получен метиловый эфир метоксиметилфосфиновой кислоты с т. кип. 91—91,5° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4258; d_0^{18}1,1898

Найдено %: Р 20,20; 20,03
$C_4H_{11}O_4P$. Вычислено %: Р 20,13.

Действие монобромметилового эфира на диметилфосфористое серебро

К 11,0 *г* диметилфосфористого серебра, залитого 120 *мл* сухого бензола, было прилито 6,3 *г* монобромметилового эфира. При кипячении

смеси на водяной бане серебряная соль сначала растворилась, а затем выпал осадок 8,0 *г* бромистого серебра (теорет. 8,6 *г*). При разгонке продукта получен метиловый эфир метоксиметилфосфиновой кислоты с т. кип. 91—92° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4260; d_0^{18} 1,1899 и в остатке небольшое количество бромистого серебра. Если от продуктов реакции отогнать бензол, то остается густая, прозрачная жидкость — продукт присоединения, который при 110—115° выделяет бромистое серебро.

Действие монохлорметилового эфира на диэтилфосфористое серебро

К 20 *г* диэтилфосфористого серебра в 150 *мл* сухого бензола было прилито 6,6 *г* монохлорметилового эфира. При нагревании на водяной бане происходит растворение осадка. Бензол окрасился в желтый цвет. Колба частично посеребрилась. Бензольный раствор с осадка был слит. Бензол отогнан, а остаток разогнан в вакууме на фракции:

Фр. I, т. кип. 42—44° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4190; 2,7 *г*

Фр. II, т. кип. 46—65° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4187; 4,0 *г*.

В перегонной колбе остался твердый остаток хлористого серебра 12,0 *г* (теорет. 11,7 *г*).

К 1 *г* вещества фракции I был добавлен 1 *г* однойодистой меди. Температура поднялась с 22 до 65°. Получен кристаллический продукт с т. пл. 109—110°, что соответствует продукту присоединения однойодистой меди к триэтилфосфиту. Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает. При смешивании однойодистой меди с фракцией II температура поднялась с 22 до 50°, но кристаллического продукта не получилось.

Действие монохлорметилового эфира на дибутилфосфористое серебро

К 12,5 *г* серебряной соли дибутилфосфористой кислоты в 60 *мл* сухого бензола было прилито 3,4 *г* монохлорметилового эфира. При нагревании на водяной бане серебряная соль постепенно растворилась. Остаток 0,8 *г* (теорет. хлористого серебра 7,6 *г*). Бензол отогнан в вакууме. Остаток — бесцветная, сиропообразная жидкость, разгонялся в вакууме. Выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 80—100° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4258; 1,4 *г*

Фр. II, т. кип. 100—118° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4293; 1,7 *г*

Фр. III, т. кип. 118—130° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4308; 1,0 *г*.

В колбе осталось хлористое серебро 6,5 *г*.

Фракции I и II, по-видимому смешанный эфир фосфористой кислоты, реагируют с однойодистой медью с повышением температуры с 20 до 30—33°; кристаллических производных не получилось. Фракции I и II реагируют также с разогреванием с хлористой платиной, продукты взаимодействия не кристаллизуются.

Действие трифенилбромметана на продукт присоединения монобромметилового эфира к диэтилфосфористому серебру

К 2,4 *г* серебряной соли диэтилфосфористой кислоты в бензоле было прилито 1,3 *г* монобромметилового эфира. Смесь нагревалась до растворения серебряной соли. К декантированному раствору с остатка (0,4 *г*) было прилито 2 *г* трифенилбромметана, растворенного в бензоле. При нагревании выпало 1,5 *г* бромистого серебра (теорет. 1,9 *г*). После отгонки бензола осталась некристаллизующая жидкость, которая была омылена

10%-ной соляной кислотой в запаянной трубке. Из продуктов омыления был выделен трифенилкарбинол с т. пл. 155—158° и желтое некристаллизующееся масло.

Действие трифенилбромметана на продукт присоединения монохлорметилового эфира к диэтилфосфористому серебру

К 2,4 *г* серебряной соли диэтилфосфористой кислоты в бензоле было прилито 0,8 *г* монохлорметилового эфира. Реакционная смесь нагревалась до растворения серебряной соли. К отфильтрованному раствору от остатка (0,3 *г*) было прилито 2 *г* трифенилбромметана, растворенного в бензоле. При нагревании выпало 1,0 *г* хлористого серебра (теорет. 1,4 *г*). После отгонки бензола получено 3,0 *г* твердой массы, очистить которую не представилось возможным. Продукт был омылен 10%-ной соляной кислотой в запаянной трубке при 150°. При охлаждении были получены игольчатые кристаллы с т. пл. 270—272°, что соответствует трифенилметилфосфиновой кислоте.

Действие трифенилбромметана на продукт присоединения бромистого серебра к триэтилфосфиту

К 1 *г* продукта присоединения бромистого серебра к триэтилфосфиту в бензоле был прилит 1 *г* трифенилбромметана, растворенного в бензоле. При нагревании выпало бромистое серебро. По испарении бензола выпали кристаллы этилового эфира трифенилметилфосфиновой кислоты с т. пл. 120—121°. В отдельном опыте было установлено, что трифенилбромметан реагирует с триэтилфосфитом в кипящем бензоле и дает этиловый эфир трифенилметилфосфиновой кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Натриевые соли диалкилфосфористых кислот с хлор- и бромметиловыми эфирами реагируют нормально и образуют эфиры метоксиметилфосфиновой кислоты.

2. При разгонке продуктов реакции бромметиловых эфиров с натриевыми солями диалкилфосфористых кислот без отделения бромистого натрия, получающегося при реакции, с последними идет реакция и образуются соли кислых эфиров метоксиметилфосфиновой кислоты.

3. Серебряные соли диалкилфосфористых кислот с бромметиловым эфиром дают эфиры метоксиметилфосфиновой кислоты, тогда как с хлорметиловым эфиром образуются, видимо, смешанные эфиры.

Казанский
химико-технологический институт

Поступило
29.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, Ж. русск. физико-хим. об-ва **61**, 1923 (1929).
2. А. Е. Арбузов, Тр. сессии Академии наук по органической химии, 1939, стр. 226.
3. А. Е. Арбузов и В. С. Абрамов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1946**, 223.
4. А. Е. Арбузов и Г. Х. Камай, Ж. общ. хим. **17**, 2149 (1947).
5. Henry, Ber. 26, 933 (1893); B. Gredy, Chem. Zbl. **1937**, 1, 1405; W. Schlenk, F. Bergmann, Liebigs Ann. Chem., 464, 17 (1928); E. W. Rugelly, T. B. Johnson, Chem. Zbl. 1926, 1, 1558.
6. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, Казань, 1905.
7. В. С. Абрамов и М. М. Азановская, Ж. общ. химии **12**, 270 (1942).
8. В. С. Абрамов, Е. В. Сергеева и И. В. Чепланова, Ж. общ. химии **14**, 1030 (1944).
9. В. С. Абрамов и Е. А. Милецкова, Ж. общ. химии **21**, 2011 (1951); В. С. Абрамов и Е. А. Милецкова, Ж. общ. химии **22**, 252 (1952).
10. В. С. Абрамов и М. Н. Морозова, Ж. общ. химии **22**, 257 (1952).
11. В. С. Абрамов и О. Д. Самойлова, Ж. общ. химии **22**, 914 (1952).
12. A. Michaelis, Th. Becker, Ber. **30**, 1003 (1897).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

Б. А. АРБУЗОВ, В. С. ВИНОГРАДОВА и Н. А. ПОЛЕЖАЕВА

ЭФИРЫ β-КЕТОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 3. О СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ГАЛОИДОКЕТОНОВ С ТРИЭТИЛФОСФИТОМ И ДИЭТИЛФОСФОРИСТЫМ НАТРИЕМ

В предыдущих работах нами были приведены данные о синтезе [1], титровании бромом [2] и ультрафиолетовых спектрах поглощения [3] эфиров β-кетофосфиновых кислот. Как было выяснено в этих работах, эфиры β-кетофосфиновых кислот, полученные различными методами [перегруппировки Арбузова (А), по реакции Михаэлиса-Беккера (Б) и метилированием калиевого производного фосфонацетона и метилфосфонацетона (В)], заметно отличались своими физическими константами, а также и отношением к динитрофенилгидразину. Особенно резко это различие проявилось в их УФ-спектрах. Причины такого расхождения оставались невыясненными.

Для получения препаратов высокой чистоты мы произвели очистку как ранее полученных препаратов, так и новых перегонкой на ректификационных колонках эффективностью в 17 теоретических тарелок.

Константы очищенных препаратов представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, фосфонацетон А и фосфонацетон Б не отличались по удельному весу* и коэффициенту преломления, но значительно отличались по температуре кипения. Точки кипения диметилфосфонацетона А и Б оказались близкими, а диметилфосфонацетон В кипел выше. Такое отличие в химических и физических свойствах эфиров β-кетофосфиновых кислот, полученных различными методами, могло получить объяснение различием строения. В предварительном сообщении [4] мы привели краткие данные, указывающие на то, что продукт взаимодействия диэтилфосфористого натрия с бромацетоном (фосфонацетон Б) имеет строение эфира эпоксиизопропилфосфиновой кислоты. В на-

Таблица 1

Вещество	Метод	Т. кип. в °C	(p в *мм* рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
Фосфонацетон	А	109	3	1,1153	1,4346	45,37	45,40
	Б	86	2,5	1,1152	1,4317	45,17	45,53*
Диметилфосфонацетон	А	113	8	1,0498	0,4336	55,08	54,64
	Б	103—104	4	1,0585	0,4345	54,70	54,64
	В	110—110,5	4,5	1,0671	1,4370	54,56	54,64

* Вычислено на эпоксисоединение.

* Приведенные нами ранее значения удельного веса для фосфонацетона А [1] оказались несколько завышенными, очевидно, за счет примесей.

стоящем сообщении мы приводим более подробные данные, как химического, так и физического характера, подтверждающие правильность строения предложенного для фосфонацетона Б, а также результаты исследований метилфосфонацетона и диметилфосфонацетона.

Получение фосфинового эфира с окисным кольцом вполне возможно, если принять, что диэтилфосфористый натрий реагирует не с галоидом, а с карбонильной группой:

$$CH_3COCH_2Br + NaP(O)(OC_2H_5)_2 \rightarrow Br-CH_2-\underset{\underset{Na-O}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-P(O)(OC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underbrace{CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}_{O}-P(O)(OC_2H_5)_2$$

Последующее выделение бромистого натрия дает эфир эпоксифосфиновой кислоты. Возможность реагирования диэтилфосфористого натрия с карбонильной группой была показана ранее Арбузовым и Азановской [5]. Для подтверждения такого течения реакции Михаэлиса-Беккера нами был произведен синтез эфира эпоксиизопропилфосфиновой кислоты следующим путем [4]:

$$CH_3COCH_2Cl + H(O)P(OC_2H_5)_2 \rightarrow \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-P(O)(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{в спирте}]{\text{KOH}}$$

$$\rightarrow \underbrace{CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}_{O}-P(O)(OC_2H_5)_2{}^{*}$$

Первоначально константы препаратов, полученных по Михаэлису-Беккеру и вышеприведенным путем, несколько отличались, но после перегонки их на колонке (17 теоретических тарелок) они почти полностью совпали (табл. 2).

Таблица 2

Наименование	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	*MR*
Препарат по Михаэлису-Беккеру	90 (4) [86 (2,5)]	1,1153	1,4317	45,14
Препарат из α-оксихлоризопропилфосфинового эфира	91 (4,5)	1,1137	1,4313	45,17

Интересные данные были получены при изучении спектров комбинационного рассеяния света рассматриваемых соединений. Как известно из ряда работ [7], при взаимодействии бромацетона с триэтилфосфитом получаются два продукта — низкокипящий, представляющий изопропениловый эфир диэтилфосфорной кислоты, и высококипящий — фос-

* Следует указать, что одновременно и независимо от нас синтез эфиров эпоксифосфиновых кислот этим путем был осуществлен Абрамовым [6].

фонацетон. Спектр изопропенилового эфира диэтилфосфорной кислоты, полученный нами, представлен следующими частотами:

(в $см^{-1}$) 299(1ш)*; 470(1ш); 521(0); 707(5); 751(2); 814(1ш); 860(1ш), 911(1ш), 1034(3), 1070(1), 1100(3), 1162(1), 1289(4), 1371(3), 1397(4), 1447(3), 1457(3), 1478(1), 1662(6), 2729(2), 2870(3), 2901(2), 2931(6), 2974(5), 3003(4)

По своему характеру этот спектр близко подходит к спектру триэтилфосфата. В нем присутствует частота 1289 $см^{-1}$, соответствующая P=O-группе, отсутствует частота C=O-группы и присутствует частота 1662 $см^{-1}$, соответствующая C=C-связи.

Спектр фосфонацетона имеет следующие частоты:

(в $см^{-1}$) 237(3ш), 268(3ш), 323(2ш), 455(3), 532(2), 593(3), 667(0), 718(6ш), 768(1), 791(1), 819(3), 851(2), 961(1ш), 1028(2), 1101(5), 1128(1), 1165(1), 1200(1), 1257(3), 1293(3), 1368(1), 1398(3), 1425(1), 1451(5ш), 1480(2), 1658(1?), 1715(4), 2725(2), 2775 (2), 2872(4), 2900(5), 2926(8), 2973(6), 3000(2).

В этом спектре ярко проявляется частота C=O-группы 1715 $см^{-1}$ и отсутствует частота двойной связи C=C. Мало интенсивная линия 1658 $см^{-1}$ может быть частотой карбонильной группы 1715 $см^{-1}$, возбужденной ртутной линией f. Однако М. Е. Мовсесяном эта частота обнаружена и в инфракрасном спектре фосфонацетона.

Спектр комбинационного рассеяния света продукта взаимодействия диэтилфосфористого натрия с бромацетоном значительно отличается от спектра фосфонацетона и содержит следующие частоты:

(в $см^{-1}$) 285(5), 326(3ш), 483(3), 527(1), 627(2), 638(4), 749(4), 796(4), 810(2), 851 (4), 923(3), 995(2), 1027(1), 1069(1), 1100(4), 1160(2), 1217(3), 1266(3), 1290(2), 1330 (8), 1381(2), 1397(2), 1452(7), 1478(2), 2725(1), 2870(2), 2904(3), 2932(5), 2983(4ш), 3061(1).

В этом спектре отсутствуют частоты C=O-группы (1715 $см^{-1}$) и C=C-связи (1662 $см^{-1}$). Ряд частот спектра близко подходит к частотам спектра окиси этилена и в том числе частота 1266 $см^{-1}$, проявляющаяся в соединениях с α-окисным кольцом [8]. Следует указать, что эта частота накладывается на частоту P=O-группы.

Таким образом, спектр комбинационного рассеяния света подтвердил предположение о том, что продукт взаимодействия диэтилфосфористого натрия с бромацетоном имеет строение эпоксиизопропилфосфинового эфира.

Спектр комбинационного рассеяния света продукта реакции Михаэлиса-Беккера полностью совпал со спектром этилового эфира эпоксиизопропилфосфиновой кислоты, полученного нами из диэтилфосфористой кислоты и хлорацетона с последующим отщеплением хлористого водорода.

Спектр этилового эфира эпоксиизопропилфосфиновой кислоты:

(в $см^{-1}$) 283(5), 323(3ш), 484(3), 624(2), 638(4), 750(4), 795(4), 810(2), 851(4), 922 (3), 995(2), 1026(1), 1070(1), 1101(4), 1162(2), 1216(3), 1266(3), 1291(3), 1330(8), 1380 (2), 1396(2), 1451(7), 1478(4), 2725(1), 2869(2), 2907(3), 2934(5), 2983(5ш), 3064(2).

В 1956 г. появилась интересная статья Креутцкампа и Кайзера [9] об исследовании продуктов реакции α-бром- и α-хлорацетона с триэтилфосфитом и диэтилфосфористым натрием. Креутцкамп и Кайзер подтвердили образование изопропенилового эфира диэтилфосфорной кислоты и фосфонацетона при реакции бромацетона с триэтилфосфитом. Интерес-

* Интенсивности линий определялись визуально по 10-балльной шкале; ш — широкая.

ные данные были получены ими при изучении реакции между хлорацетоном и диэтилфосфористым натрием при низких температурах. В этом случае и при реакции Михаэлиса-Беккера Креутцкамп и Кайзер наблюдали образование изопропенилового эфира диэтилфосфорной кислоты.

Образование непредельного эфира Креутцкамп и Кайзер представляют следующей схемой:

CH_3CO-CH_2Br + $:P(OC_2H_5)_3$ → $CH_3-C(CH_2Br)(O^{\ominus})-\overset{\oplus}{P}(OC_2H_5)_3$ $\xrightarrow{-C_2H_5Br}$

$CH_3-CO-CH_2Cl$ + $NaP(O)(OC_2H_5)_2$ → $CH_3-C(CH_2Cl)(ONa)-P(O)(OC_2H_5)_2$ $\xrightarrow{-NaCl}$

$CH_3-C(CH_2^{\oplus})(O^{\ominus})-P(O)(OC_2H_5)_2$ → $CH_3-C(=CH_2)-O-P(O)(OC_2H_5)_2$

Как и мы, Креутцкамп и Кайзер принимают, что диэтилфосфористый натрий реагирует с карбонильной группой, а не с галоидом. Мы считаем, однако, что биполярный ион может легко стабилизоваться в эпоксиизопропилфосфиновый эфир, образование которого нами доказано.

Мы повторили опыты Креутцкампа и Кайзера с хлорацетоном и диэтилфосфористым натрием, однако не получили изопропенилового эфира диэтилфосфорной кислоты, а выделили в качестве основного продукта эфир эпоксиизопропилфосфиновой кислоты и в меньшем количестве — фосфонацетон. Фосфонацетон был получен нами наряду с эфиром эпоксиизопропилфосфиновой кислоты также и в случае бромацетона. После разгонки на колонке эффективностью в 17 теоретических тарелок в опыте с хлорацетоном эпоксиизопропилфосфиновый эфир имел следующие константы: т. кип. 94° (2,5 *мм*); d_0^{20} 1,1154; n_D^{20} 1,4317; фосфонацетон: т. кип. 101—103° (1,5 *мм*); d_0^{20} 1,1115; n_D^{20} 1,4348. В опыте с бромацетоном эпоксиизопропилфосфиновый эфир имел: т. кип. 111° (9,5 *мм*); d_0^{20} 1,1141; n_D^{20} 1,4313. Фосфонацетон — т. кип. 107—112° (3,5 *мм*); d_0^{20} 1,1119; n_D^{20} 1,4347. Строение полученных продуктов было подтверждено их спектрами комбинационного рассеяния.

Мы провели спектроскопическое исследование и других эфиров β-кетофосфиновых кислот.

Спектр продукта взаимодействия бромметилэтилкетона с триэтилфосфитом содержит частоту C=O-связи 1715 $см^{-1}$, что указывает на строение его как эфира β-кетобутилфосфиновой кислоты:

(в $см^{-1}$) 268(2ш), 324(2ш), 403(1ш), 455(2), 553(1), 614(1), 658(1), 711(7ш), 793 (4), 820(3), 867(2), 949(2ш), 1028(3), 1054(2), 1101(6), 1164(1), 1200(1), 1256(5), 1290 (4), 1363(2), 1405(5), 1453(6), 1477(4), 1654(1?), 1715(6), 2725(2), 2768(1), 2875(3), 2903(5), 2936(8), 2978(6).

Метилфосфонацетон и диметилфосфонацетон, полученные метилированием калиевого производного фосфонацетона и соответственно метилфосфонацетона, оказались по спектрам комбинационного рассеяния света производными фосфонацетона. В спектрах их присутствуют харак-

терные частоты C=O-группы 1712 *см*$^{-1}$ у метилфосфонацетона и 1707 *см*$^{-1}$— у диметилфосфонацетона.

Спектр метилфосфонацетона В:

(в *см*$^{-1}$) 297(3ш), 412(2ш), 504(1ш), 614(3), 652(2), 694(4), 709(2), 751(2), 794(2), 813(3), 941(0), 969(0), 1024(0), 1059(1), 1098(4), 1164(1), 1208(1), 1249(1), 1289(2), 1395(1), 1451(1), 1712(5), 2901(2), 2932(5), 2978(3).

Спектр диметилфосфонацетона В:

(*см*$^{-1}$) 295(2ш), 357(2ш), 438(1ш), 570(1), 598(1), 654(5), 693(2), 744(2), 791(3), 808(2), 899(3), 960(3), 1025(2), 1099(4), 1124(1), 1163(2ш), 1247(3), 1291(2), 1366(2), 1390(2), 1453(5ш), 1473(2), 1707(5), 2876(2), 2908(1ш), 2930(3), 2980(4ш).

УФ-спектр поглощения диметилфосфонацетона, полученного метилированием калиевого производного метилфосфонацетона, представленный на фигуре, имеет максимум поглощения 2800 Å, характерный для карбонильной группы, что подтверждает его кетонную структуру.

В спектре вещества, полученного взаимодействием метил-α-бромэтилкетона с диэтилфосфористым натрием, частота C=O-группы отсутствует, так же как и частота C=C-связи, что указывает на строение этого продукта как эфира эпоксиизобутилфосфиновой кислоты. Спектр его представлен следующими частотами:

(в *см*$^{-1}$) 284(3ш), 332(3ш), 478(3), 508(1), 541(2), 633(2), 647(5), 741(7), 770(1), 796 (1), 812(1), 838(5), 909(4), 948(1), 989(2), 1028(3), 1069(0), 1100(7), 1115(2), 1146(1), 1163(1), 1205(2), 1261(3), 1289(2), 1301(5), 1370(1), 1395(1), 1413(3), 1452(6), 1479(2), 2720(1), 2769(1), 2871(4), 2903(3), 2934(6), 2980(5ш), 3005(3ш), 3061(1).

УФ-спектр поглощения диметилфосфонацетона, полученного метилированием, в растворе метилового спирта

В согласии со спектральными данными, указанное соединение не дает 2,4-динитрофенилгидразона, в то время как метилфосфонацетон В образует 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 110—113°. Спектр метилфосфонацетона, полученного перегруппировкой Арбузова, нами не снимался ввиду его малых количеств.

Сложнее дело обстоит с продуктами взаимодействия метил-α-бромизопропилкетона с триэтилфосфитом и диэтилфосфористым натрием. Спектры комбинационного рассеяния света в этом случае для препаратов, полученных указанными способами, имеют большое сходство. Частоты в области C=O-группы у обоих препаратов несколько смещены (1699 и 1700 *см*$^{-1}$) по сравнению с частотой C=O-группы диметилфосфонацетона, полученного метилированием метилфосфонацетона (1707 *см*$^{-1}$).

Спектр диметилфосфонацетона, полученного перегруппировкой Арбузова:

(в *см*$^{-1}$) 332(1ш), 511(1), 548(2), 579(4), 689(6ш), 749(5), 812(2ш), 837(1), 965(2ш), 1011(3), 1035(2), 1066(1), 1100(5), 1163(1), 1286(4ш), 1376(2), 1394(4), 1450(6), 1475(1), 1699(5), 2452(0), 2726(2), 2777(2), 2865(4), 2905(2), 2932(5), 2981(5ш), 3004(2ш).

Спектр диметилфосфонацетона, полученного по реакции Михаэлиса-Беккера:

(в *см*$^{-1}$) 286(3), 334(2ш), 397(1ш), 479(2), 521(3), 548(1) 577(3), 631(5), 653(1), 686.(6), 751(5ш), 798(2), 815(4), 868(5), 946(2), 975(3), 1024(3ш), 1058(0), 1099(6), 1164(1), 1230(3), 1261(1ш), 1283(4), 1356(4ш), 1378(1), 1391(5), 1451(7), 1480(4), 1700(6), 2453(1), 2730(2), 2773(1), 2868(4), 2903(4), 2929(6ш), 2976(4), 3005(2ш), 3055(2).

В одной из предыдущих работ [3] нами приведены УФ-спектры поглощения продуктов взаимодействия метил-α-бромизопропилкетона с триэтилфосфитом и диэтилфосфористым натрием; они резко отличаются от спектра диметилфосфонацетона, полученного метилированием (см. фигуру), отсутствием максимума поглощения, соответствующего карбонильной группе. Как и спектры комбинационного рассеяния, УФ-спектры погло-

щения продуктов взаимодействия метил-α-бромизопропилкетона с триэтилфосфитом и диэтилфосфористым натрием несколько отличаются друг от друга. Строение указанных продуктов требует дальнейшего изучения.

Изложенные выше данные о структуре продуктов взаимодействия α-галоидокетонов с триэтилфосфитом и диэтилфосфористым натрием, сделанные на основании их спектров комбинационного рассеяния, получили полное подтверждение в данных их инфракрасных спектров, снятых М. Е. Мовсесяном.

Является ли реакция образования окисного кольца при взаимодействии диэтилфосфористого натрия с α-галоидокетонными соединениями присущей α-галоидокетонам или аналогичное протекание реакции Михаэлиса-Беккера может иметь место и в ином положении галоида в кетонах? Для выяснения этого вопроса нами были поставлены опыты взаимодействия диэтилфосфористого натрия с метил-β-хлорэтилкетоном и метил-γ-хлорпропилкетоном. В первом случае нам не удалось выделить продукта реакции. Очевидно, благодаря легкости отщепления хлористого водорода от β-хлорэтилметилкетона, образующийся метилвинилкетон полимеризуется или образует неперегоняющиеся фосфорорганические соединения. Во втором случае был выделен с хорошим выходом индивидуальный продукт, который по анализу отвечает ожидаемому эфиру δ-кетоамилфосфиновой кислоты и имеет следующие константы: т. кип. 108—110° (3,5 *мм*); d_0^{20} 1,0898; n_D^{20} 1,4432. Однако он не дает 2,4-динитрофенилгидразона.

Спектр комбинационного рассеяния света этого продукта показал отсутствие частоты карбонильной группы и наличие частоты 911 $см^{-1}$, характерной для тетрагидрофурана, а также ряда других частот, близких частотам тетрагидрофурана [10].

Спектр полученного продукта имеет следующие частоты:

(в $см^{-1}$) 276(2ш), 504(2ш), 586(2), 614(4), 700(2), 723(6), 757(1), 792(3), 809(2), 836(4), 861(4), 911(2), 927(6), 1003(4), 1034(4ш), 1099(6), 1159(4ш), 1204(4ш), 1244(5), 1255(2), 1293(3), 1353(2), 1368(3), 1451(8ш), 1480(3), 2725(1), 2773(0), 2869(3), 2906(3), 2933(6), 2978(4), 3000(2).

Данные спектра комбинационного рассеяния света указывают, что и в этом случае реакция Михаэлиса-Беккера идет по карбонильной группе. Течение реакции может быть представлено следующей схемой:

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2Cl + Na(O)P(OC_2H_5)_2 \longrightarrow$$

```
                 CH2—CH2                      CH2—CH2
                 |    |                       |     |
 ——→      CH3—C      CH2      ——→      CH3—C       CH2
             /  \      \                  /  \    /
(C2H5O)2P=O    O [Na  Cl]     (C2H5O)2P=O     O
```

Полученный продукт таким образом является эфиром 1-метилтетрагидрофуранфосфиновой кислоты. Этот продукт был получен ранее Луговкиным и Арбузовым из γ-ацетопропилбромида и диэтилфосфористого натрия, но ему придавалось строение δ-кетоамилфосфинового эфира [11].

Таким образом, реакция взаимодействия α-галоидокетонов, а также некоторых галоидокетонов, содержащих галоид в ином положении (γ) с триэтилфосфитом и диэтилфосфористым натрием, может протекать в различных направлениях. Наряду с образованием эфиров соответствующих кетофосфиновых кислот и непредельных эфиров диэтилфосфорной кислоты в случае фосфита, может происходить, в случае диэтилфосфористого натрия, образование эфиров фосфиновых кислот, содержащих эпоксидное кольцо или кольцо тетрагидрофурана. Такое течение реакции с об-

разованием эпоксисоединений имеет аналогию с аномальной реакцией метилата натрия с α-галоидокетонами, открытой Темниковой и Кропачевой [12] в 1949 г. и одновременно Стевенсом, Маликом и Праттом [13]. Как было показано Темниковой и Кропачевой, бромпропиофенон образует с метилатом натрия 1-фенил-1-метокси-1,2-эпоксипропан

$$C_6H_5-CO-CHBr-C_6H_5+CH_3ONa\rightarrow C_6H_5-\underset{\diagdown\ \ O\ \ \diagup}{\overset{CH_3O\diagdown}{C}-CH}-C_6H_5+NaBr.$$

Это же соединение было получено Стевенсом из α-хлорпропиофенона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ-спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-4 в растворе метилового спирта. Спектры комбинационного рассеяния сняты на трехпризменном спектрографе ИСП-51.

Взаимодействие хлорацетона с диэтилфосфористым натрием. Из 46,8 *г* диэтилфосфористой кислоты и 7,4 *г* металлического натрия в 200 *мл* абсолютного эфира был получен диэтилфосфористый натрий. Затем при перемешивании медленно прибавлялось 30 *г* хлорацетона в 40 *мл* абсолютного эфира, при этом наблюдалось разогревание до кипения эфира. По окончании реакции смесь нагревалась при перемешивании на водяной бане. Через ночь осадок хлористого натрия был отцентрифугирован в количестве 22,2 *г* (теорет. 17,9 *г*), эфир отогнан, остаток перегонялся в вакууме. Перегонка из колбы Арбузова и с дефлегматором Видмера не дала четкого деления на фракции.

После перегонки на 8-тарельчатой ректификационной колонке были получены две фракции:

Фр. I. т. кип. 91° (2*мм*); n_D^{20} 1,4317; d_0^{20} 1,1154; найдено *MR* 45,14; 18 *г*

Фр. II, т. кип. 101—103° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4348; d_0^{20} 1,1115; найдено *MR* 45,57; 9 *г*

Для фракции II был получен 2,4-динитрофенилгидразон. 0,5 *г* 2,4-динитрофенилгидразина растворялись при нагревании в 1—1,5 *мл* концентрированной H_2SO_4, добавлялось 7—8 *мл* спирта, 0,5 *г* карбонильного соединения в спиртовом растворе приливались к свежеприготовленному реагенту. Смесь нагревалась несколько минут до слабого кипения. Гидразон выпадал при стоянии; его образование можно ускорить добавлением нескольких капель воды или внесением затравки. Получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 104—105°. Смешанная проба с 2,4-динитрофенилгидразоном, полученным из фосфитного фосфонацетона, депрессии не дает, т. пл. смеси 104—105°.

Взаимодействие бромацетона с диэтилфосфористым натрием. Из 5,75 *г* металлического натрия и 36 *г* диэтилфосфористой кислоты в 150 *мл* абсолютного эфира приготовлялось Na-производное. При перемешивании медленно прикапывалось 34,2 *г* бромацетона в 50 *мл* абсолютного эфира. Смесь нагревалась 2 часа на водяной бане. Через ночь осадок был отцентрифугирован в количестве 25,5 *г* (теорет. 25,8 *г*). Перегонка на ректификационной колонке в 8 теоретических тарелок дала две фракции: Фр. I, т. кип. 111° (9,5 *мм*); n_D^{20} 1,4313; d_0^{20} 1,1141; найдено *MR* 45,15; вычислено *MR* для

$$\underset{\diagdown\ \ O\ \ \diagup}{CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2\ 45{,}53.$$

Найдено %: P 16,22; 15,97

$C_7H_{15}O_9P$. Вычислено %: P 15,97

Фр. II, т. кип. 107—112° (3,5 *мм*): n_D^{20} 1,4347; d_0^{20} 1,1119; найдено *MR* 45.55; вычислено *MR* для $CH_3-CO-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2$ 45,40.

Найдено %: P 15,97; 15,88
$C_7H_{15}O_4P$. Вычислено %: P 15,97

Для фракции II получен 2,4-динитрофенилгидразон (способ получения, как в предыдущем случае); т. пл. 104—105°.

Получение 2,4-динитрофенилгидразонов. Опыты проводились в условиях, описанных выше. Метилфосфонацетон В (метилированием), т. кип. 120—121° (7,5 *мм*), дает при стоянии 2,4-динитрофенилгидразон; после нескольких перекристаллизаций из спирта т. пл. 110—113°. Продукт взаимодействия метил-α-бромэтилкетона с диэтилфосфористым натрием, т. кип. 108—110° (9 *мм*), 2,4-динитрофенилгидразона не образует. Из реакции возвращается 2,4-динитрофенилгидразин. Диметилфосфонацетон В (метилированием), т. кип. 110—110,5° (4,5 *мм*), дает 2,4-динитрофенилгидразон. После четырех перекристаллизаций из спирта т. пл. 123—124°.

Найдено %: P 7,41
$C_{15}H_{23}N_4O_7P$. Вычислено %: P 7,77

Продукт взаимодействия метил-α-бромизопропилкетона с триэтилфосфитом имеет т. кип. 116° (9,5 *мм*); 2,4-динитрофенилгидразона не образует. Из реакции возвращается 2,4-динитрофенилгидразин.

ВЫВОДЫ

1. При действии триэтилфосфита на хлор*-и бромацетон*, бромметилэтилкетон получаются эфиры соответствующих β-кетофосфиновых кислот.
2. Продукты метилирования калиевого производного фосфонацетона и метилфосфонацетона йодистым метилом имеют структуру эфиров β-кетофосфиновых кислот.
3. При действии диэтилфосфористого натрия на хлор- и бромацетон, метил-α-бромэтилкетон образуются эфиры эпоксифосфиновых кислот. Строение их было доказано встречным синтезом, а также спектрами комбинационного рассеяния света.
4. Вопреки данным Креутцкампа и Кайзера при действии диэтилфосфористого натрия на хлор- и бромацетон непредельный изопропениловый эфир фосфорной кислоты не образуется; получены этиловый эфир эпоксиизопропилфосфиновой кислоты и фосфонацетон.
5. Продукт взаимодействия метил-γ-хлорпропилкетона с диэтилфосфористым натрием имеет строение эфира 1-метилтетрагидрофуранфосфиновой-1 кислоты.

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
11.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Докл. АН СССР 99, 85 (1954); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 54; 284.
2. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Докл. АН СССР 106, 263 (1956).
3. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Докл. АН СССР 106, 465 (1956).

* Наряду с изопропиловым эфиром диэтилфосфорной кислоты.

4. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова и Н. А. Полежаева, Докл. АН СССР 111, 107 (1956).
5. А. Е. Арбузов и М. М. Азановская, Докл. АН СССР 58, 1961 (1947).
6. В. С. Абрамов и А. С. Капустина, Докл. АН СССР 111, 1243 (1956).
7. W. Perkow, Ber. 87, 755 (1954); А. Н. Пудовик и Н. М. Лебедева, Докл. АН СССР 101, 889 (1955); J. F. Allen, O. H. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2871 (1955).
8. A. Weissberger, Chemical applications of spectroscopy, 437, N. Y., London, 1956; M. R. Lespieau, M. B. Gredy, Bull. Soc. chim. France 769 (1933).
9. K. Kreutzkamp, H. Kayser, Ber. 89, 1614 (1956).
10. K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz, Z. phys. chem., Ber. 45, 249 (1940).
11. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин и Н. П. Богоносцева, Ж. общ. химии 20, 1468 (1950).
12. Т. И. Темникова и Е. Н. Кропачева, Ж. общ. химии 19, 1917 (1949).
13. C. Stevens, W. Malik, R. Pratt, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4758 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. А. РЕУТОВ, А. С. ЛОСЕВА и М. Я. ХОРЛИНА

СИНТЕЗ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГИДРАЗОНОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРАЗОНОВ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО И АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДОВ С УКСУСНОКИСЛОЙ РТУТЬЮ

В предыдущем сообщении [1] описан новый метод синтеза α-OR-замещенных ртутноорганических соединений, исходя из гидразонов альдегидов и кетонов алифатического ряда и уксуснокислой ртути. В настоящей работе показано, что и гидразоны альдегидов и кетонов алициклического и ароматического рядов (гидразоны циклогексанона, 4-метилциклогексанона, циклопентанона, камфары, бензофенона и *о*-нитробензальдегида) реагируют с уксуснокислой ртутью в среде воды, метанола и абсолютного бензола с выделением азота, закисной уксуснокислой ртути, металлической ртути и образованием ртутноорганических соединений. В большинстве случаев реакция протекает с участием растворителя по одному из уравнений, указанных в сообщении 1 [1].

Своеобразно протекает взаимодействие гидразонов циклогексанона и 4-метилциклогексанона с уксуснокислой ртутью в среде воды и в присутствии каталитических количеств уксуснокислой меди. В результате образуются ртутноорганические соединения с двойной связью:

$$\text{(R-C}_6\text{H}_9\text{)=N-NH}_2 + 3\text{Hg(OCOCH}_3)_2 = \text{(R-C}_6\text{H}_8\text{)-HgOCOCH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Hg}_2(\text{OCOCH}_3)_2,$$

где $R = H; CH_3$

Принимая во внимание предложенный механизм образования ртутноорганических соединений из гидразонов [1], образование ртутноорганических соединений с двойной связью можно представить следующим образом:

$$\underset{(1)}{\begin{matrix}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2\\ |\\ -\text{CH}_2\end{matrix}} \xrightarrow{\text{Hg(OCOCH}_3)_2} \underset{(2)}{\begin{matrix}-\text{CN}_2\cdot\\ |\\ \text{CH}_2\end{matrix}\;\overset{+}{\text{Hg}}\text{OCOCH}_3} \longrightarrow$$

$$\rightarrow \underset{(3)}{\begin{matrix}-\overset{+}{\text{C}}-\text{HgOCOCH}_3\\ |\\ -\text{C}\begin{matrix}\diagup\text{H}\\ \diagdown\text{H}\end{matrix}\end{matrix}} \xrightarrow{-\text{H}^+} \underset{(4)}{\begin{matrix}-\text{C}-\text{HgOCOCH}_3\\ \|\\ -\text{CH}\end{matrix}}$$

Таблица

Исходный гидразон	Растворитель	Образующееся ртутноорганическое соединение	Выход в % на		Т. пл. в °C
			гидразон	ацетат ртути	
Гидразон циклогексана	Вода	1-(Ацетоксимеркур)циклогексен (I) $HgOCOCH_3$	46	69	116—116,5
То же	То же	1-(Хлормеркур)циклогексен (II) HgCl	46	69	191—192
» »	» »	1-(Броммеркур)циклогексен (III) HgBr	43	64	174—175
» »	» »	1- (Йодмеркур)циклогексен (IV) HgJ	42	63	177—178
» »	» »	Дициклогексен-(1)ил-ртуть (V) Hg	86		т. кип. 170(10 *мм*)
» »	Бензол	1-Ацетокси-1(хлормеркур) циклогексан (VI) HgCl $OCOCH_3$	70	70	101—103 (разл.)
Гидразон 4-метилциклогексанона	Вода	4-Метил-1 (хлормеркур) циклогексен (VII) HgCl CH_3	12	18	171—171,5
То же	Метанол	4-Метил-1-метокси-1,2-ди-(хлормеркур) циклогексан (VIII) HgCl OCH_3 CH_3 HgCl	20	26	130—140 (разл.)
» »	Бензол	4-Метил-1-ацетокси-1-(хлормеркур) циклогексан (IX) HgCl $OCOCH_3$ CH_3	58	58	159—160 (разл.)
Гидразон циклопентанона	Вода	α, α′-Ди-(хлормеркур) дициклопентиловый эфир (X) $(\text{HgCl})_2O$	20	30	100 (разл.)

Таблица (Продолжение)

Исходный гидразон	Растворитель	Образующееся ртутноорганическое соединение	Выход в % на		Т. пл. в °С
			гидразон	ацетат ртути	
Гидразон циклопентанона	Метанол	1-Метокси-1 (хлормеркур) циклопентан (XI)	76	76	—
Гидразон камфары	Вода	α,α′,β,β′-Тетра-(хлормеркур) диборниловый эфир (XII)	27	54	210 (разл.)
То же	Бензол	α, α′-Ди-(ацетоксимеркур) диборниловый эфир (XIII)	98	98	Масло
		α, α′-Ди-(хлормеркур)-диборниловый эфир (XIV)	90	90	153—155
Гидразон бензофенона	Бензол	Дифенилацетоксихлормеркурметан (XV)	92	92	(быстро разл.)
Гидразон *о*-нитробензальдегида	Бензол	*о*-Нитрофенилацетоксихлормеркурметан (XVI)	80	80	135 (разл.)

Меркурированный катион (3) в зависимости от строения и условий реакции может стабилизироваться не только за счет присоединения подходящего аниона из среды реакции с образованием α-замещенных алкильных производных ртути, что и имеет место в большинстве случаев, но и

за счет отщепления α-водородного атома в виде протона с образованием, в конечном результате, ртутноорганических соединений с двойной связью (4).

В таблице приведены ртутноорганические соединения, синтезированные нами через гидразоны алициклического и ароматического рядов. Строение полученных ртутноорганических соединений доказано разложением их концентрированной щелочью или концентрированной соляной кислотой [1]. Соединения (VI), (IX—XI), (XIII—XVI) разлагаются концентрированной щелочью с выделением металлической ртути и образованием соответствующих оксо-соединений, а соединение (VIII) разлагается концентрированной соляной кислотой с образованием каломели и кетона.

1-(Хлормеркур) циклогексен не разлагается щелочами. Его строение доказано разложением соляной кислотой и последующим присоединением к образовавшемуся циклогексену уксуснокислой ртути в водной среде:

HgCl —HCl→ —$Hg(OCOCH_3)_2$ / H_2O→ OH $HgOCOCH_3$

При симметризации 1-(хлормеркур) циклогексена станнитом натрия образуется дициклогексен- (1)ил-ртуть, которая под действием концентрированной соляной кислоты на холоду превращается в исходный хлорид:

2 (HgCl) + Na_2SnO_2 + 2NaOH = Hg + Hg + 2NaCl + H_2O + Na_2SnO_3

HCl ↓ + HgCl

При взаимодействии гидразона камфары с уксуснокислой ртутью в абсолютном бензоле образуется α, α′-ди- (хлормеркур) диборниловый эфир, который под действием спиртовой щелочи превращается в камфару, а под действием соляной кислоты — в хлористый борнил.

$(\ldots HgCl)_2O$ —2KOH→ 2 (=O) + 2Hg + 2KCl + H_2O

—4HCl*→ 2 (Cl) + H_2O + $2HgCl_2$

---

* Разложение соляной кислотой было предпринято с целью получения диборнилового эфира по уравнению:

$(\ldots HgCl)_2O$ + 2HCl = $(\ldots)_2O$ + $2HgCl_2$

В действительности же образуется хлористый борнил.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для данной работы исходные гидразоны были получены по описанным методикам: гидразон циклогексанона [2], 4-метилциклогексанона [3], камфары [4], бензофенона [5] и *о*-нитробензальдегида [6].

Гидразон циклопентанона. К смеси 50 *мл* (0,85 *мол*) 85%-ного гидразингидрата и небольшого количества BaO прибавлено по каплям при интенсивном перемешивании 50 *г* (0,59 *мол*) циклопентанона. Смесь оставлена на 2 часа, затем экстрагирована 2 объемами эфира. Эфирная вытяжка отделена, высушена плавленой щелочью, эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме. Температура кипения гидразона циклопентанона 60—61° (5 *мм*), 90—91° (21 *мм*); вес — 48 *г* (87% от теорет.); d_4^{20} 1,0030; n_D^{20} 1,5083; найдено MR 29, 18; вычислено MR 29,17 (для азота, связанного с углеродом двойной связью, удельная рефракция принята 3,776; для первичного азота — 2,322)

Найдено %: C 61,16; 61,11; H 10,15; 10,18
$C_5H_{10}N_2$. Вычислено %: C 61,23 H 10,19

Взаимодействие гидразона циклогексанона с уксуснокислой ртутью

1-(Ацетоксимеркур)циклогексен-1 и 1-(хлормеркур)циклогексен-1. К нагретому до 90° раствору 28,5 *г* (0,09 *мол*) уксуснокислой ртути и 1 *г* (0,005 *мол*) уксуснокислой меди в 250 *мл* воды прибавлено по каплям при интенсивном перемешивании 5 *г* (0,045 *мол*) гидразона циклогексанона. Реакция сопровождается разогреванием, выделением азота и закисной уксуснокислой ртути. По окончании прибавления гидразона закисная соль ртути восстанавливается до металлической ртути. Реакционная смесь отфильтрована и фильтрат охлажден. Выпали белые блестящие кристаллы 1-(ацетоксимеркур)циклогексена-1; вес — 1 *г*. 1-(Ацетоксимеркур) циклогексен-1 — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, спирте, ацетоне, диоксане и эфире. При хранении на свету разлагается с выделением металлической ртути, устойчиво к щелочам и аммиаку, моментально обесцвечивает на холоду 3%-ный раствор перменганата калия и бромную воду, что указывает на наличие двойной связи. Температура плавления после перекристаллизации из метанола 116—116,5°.

Найдено %: C 28,56; 28,58: H 3,60; 3,59; Hg 58,88; 58,80
$C_8H_{12}O_2Hg$. Вычислено %: C 28,20 H 3,52 Hg 58,85

Водный фильтрат, оставшийся после выделения 1-(ацетоксимеркур)-циклогексена-1, обработан 10%-ным раствором хлористого калия. Выпал белый хлопьевидный осадок 1-(хлормеркур)циклогексена-1; вес — 5 *г*. 1-(Хлормеркур)-циклогексен-1 — белое кристаллическое вещество, устойчивое при хранении, не разлагается щелочью и аммиаком и моментально обесцвечивает на холоду 3%-ный раствор перманганата калия и бромную воду, что указывает на наличие двойной связи. Вещество растворимо в хлороформе и толуоле, хуже в горячем метаноле. Температура плавления после перекристаллизации из толуола 191—192°.

Найдено %: C 22,79; 22,75: H 2,81; 2,84; Hg 63,16; 63,37
C_6H_9HgCl. Вычислено %: C 22,72; H 2,83; Hg 63,25

1-(Броммеркур)циклогексен-1. В условиях, описанных выше, из 5 *г* (0,045 *мол*) гидразона циклогексанона и 28,5 *г* (0,09 *мол*) уксуснокислой ртути после обработки водного раствора 5%-ным раствором бромистого калия получено 7 *г* 1-(броммеркур) циклогексена-1. 1-(Броммеркур) циклогексен-1 — белое кристаллическое вещество, разлагающееся при

хранении на свету, устойчивое к щелочам и аммиаку. Моментально обесцвечивает на холоду 3%-ный раствор перманганата калия и бромную воду. Вещество хорошо растворимо в хлороформе и толуоле. После перекристаллизации из толуола т. пл. 174—175°

Найдено %: C 19,54; 19,65; H 2,44; 2,43; Hg 55,73; 55,54
C_6H_9HgBr Вычислено %: C 19,90; H 2,48 Hg 55,49

1(Йодмеркур)циклогексен-1. В условиях, описанных выше, из 5 *г* (0,045 *мол*), гидразона циклогексанона и 28,5 *г* (0,09 *мол*) уксуснокислой ртути после осторожной обработки водного фильтрата 5%-ным раствором йодистого калия получено 7,5 *г* 1-(йодмеркур)циклогексена-1. 1-(Йодмеркур)-циклогексен-1 в чистом виде представляет собой белое кристаллическое вещество, быстро разлагающееся на свету, а также при действии на него избытка йодистого калия. Вещество устойчиво к щелочам и аммиаку, быстро обесцвечивает на холоду 3%-ный раствор перманганата калия и бромную воду, растворимо в хлороформе и толуоле, хуже в горячем спирте. После перекристаллизации из толуола т. пл. 177—178°.

Найдено %: C 17,62; 17,61; H 2,31; 2,31; Hg 49,18; 49,20
C_6H_9HgJ. Вычислено %: C 17,63 H 2,20 Hg 49,09

Дициклогексен-1-ил-ртуть. К спиртовой взвеси 5 *г* (0,016 *мол*) (хлормеркур)-циклогексена-1 в 10 *мл* спирта прибавлен щелочной раствор, полученный сливанием 8,2 *г* (0,25 *мол*) едкого натра в 65 *мл* воды и 3,3 *г* (0,017 *мол*) двухлористого олова в 43 *мл* воды. Сразу выделилась металлическая ртуть и появился неприятный запах. Реакционная смесь встряхивалась в течение часа на холоду, затем экстрагировалась эфиром. Эфирная вытяжка высушена над хлористым кальцием, эфир отогнан, осталось тяжелое красноватое масло с неприятным запахом. Это — дициклогексен-1-ил-ртуть; т. кип. 170° (10 *мм*) (с частичным разложением); вес — 2,5 *г* (86% от теорет.).

Дициклогексен-1-ил-ртуть в чистом виде представляет собой тяжелое бесцветное масло с неприятным запахом, при хранении разлагается с выделением металлической ртути. Вещество хорошо растворимо в обычных органических растворителях. При слабом нагревании симметричного соединения с разбавленной соляной кислотой выпал белый хлопьевидный осадок (хлормеркур)-циклогексена-1 с т. пл. 190—191°. Температура плавления пробы смешения с заведомым (хлормеркур)-циклогексеном-1 депрессии не дала.

Найдено %: Hg 63,28
C_6H_9HgCl. Вычислено %: Hg 63,25

Доказательство строения 1-(хлормеркур)циклогексена-1

а) Циклогексен. 6 *г* (хлормеркур)-циклогексена-1 нагревались на кипящей водяной бане с 30 *мл* концентрированной соляной кислоты в течение 30 мин. По окончании разложения образовалось два слоя: нижний — соляная кислота, верхний — циклогексен. Циклогексен отделен, промыт два раза насыщенным раствором соды и затем три раза водой. Вес сырого циклогексена — 1,5 *г* (96% от теорет.). Вещество моментально обесцвечивает на холоду 3%-ный раствор перманганата калия и бромную воду, что указывает на наличие двойной связи. Циклогексен идентифицирован в виде 1-(хлормеркур)-циклогексанола.

б) 1-(Хлормеркур)циклогексанол. Реакционная смесь, состоящая из 1,5 *г* (0,018 *мол*) циклогексена и 6 *г* (0,018 *мол*) уксуснокислой ртути в 30 *мл* воды, после 48 час. стояния отфильтровывалась. При обработке фильтрата 10%-ным раствором KCl получено

5,5 *г* (90% от теорет.) 1-(хлормеркур)циклогексанола. Вещество не обесцвечивает на холоду 3%-ный раствор перманганата калия и бромную воду, что указывает на отсутствие двойной связи, не разлагается аммиаком и 10%-ной щелочью. Температура плавления после перекристаллизации из спирта 151—152°. Литературные данные [7]: т. пл. 153—153,6°

Найдено %:	C 22,00; 22,05:	H 3,36; 3,34;	Hg 59,90; 59,75
$C_6H_{11}HgClO$. Вычислено %:	C 21,50;	H 3,28;	Hg 59,85

1-Ацетокси-1-(хлормеркур)циклогексан. К нагретой до 70° взвеси 42,6 *г* (0,135 *мол*) уксуснокислой ртути в 200 *мл* абсолютного бензола прибавлен по каплям при интенсивном перемешивании раствор 5 *г* (0,045 *мол*) гидразона циклогексанона в 50 *мл* абсолютного бензола. Реакция сопровождалась разогреванием, выделением азота, закисной уксуснокислой ртути и небольшого количества металлической ртути. Через 10 мин. реакционная смесь отфильтровывалась, бензольный фильтрат испарен в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Остался 1-ацетокси-1-(ацетоксимеркур)циклогексан в виде тяжелого красноватого масла; вес — 12,5 *г*. 1-Ацетокси-1-(ацетоксимеркур)циклогексан разлагается при стоянии с выделением металлической ртути, моментально разлагается щелочью с образованием металлической ртути и циклогексанона, при обработке спиртовым раствором $CaCl_2$ превращается в соответствующий хлорид. 1-Ацетокси-1-(ацетоксимеркур)-циклогексан идентифицирован в виде 1-ацетокси-1-(хлормеркур)циклогексана, который представляет собой кристаллическое вещество кремового цвета, разлагающееся при хранении на свету и в присутствии влаги. Вещество легко растворимо в абсолютном бензоле, хуже в спирте, ацетоне, бензоле и хлороформе. После перекристаллизации из абсолютного эфира т. пл. 101—103°

Найдено %:	C 24,88; 24,78;	H 3,14; 3,17;	Hg 53,28, 53,03
$C_8H_{13}HgClO_2$. Вычислено %:	C 25,47;	H 3,44;	Hg 53,19

Разложение 1-ацетокси-1(ацетоксимеркур)циклогексана спиртовой щелочью. 3 *г* 1-ацетокси-1-(ацетоксимеркур)циклогексана встряхивались на холоду со спиртовой щелочью. Реакционная смесь отфильтрована от металлической ртути, фильтрат нейтрализован разбавленной серной кислотой и обработан спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Выпавшие кристаллы 2,4-динитрофенилгидразона циклогексанона отфильтрованы и перекристаллизованы из бутилового спирта; вес — 1,9 *г* (95% от теорет.); т. пл. 158—159°. Литературные данные [8]: т. пл. 160—161°. Температура плавления пробы смешения с заведомым 2,4-динитрофенилгидразоном циклогексанона депрессии не дала.

Взаимодействие гидразона 4-метилциклогексанона с уксуснокислой ртутью

4-Метил-1-(хлормеркур)циклогексен. Реакция проведена в условиях, как описано выше для случая получения 1-(хлормеркур)циклогексена. Из 25,3 *г* (0,08 *мол*) уксуснокислой ртути в 250 *мл* воды (реакция проводилась в присутствии 1 *г* уксуснокислой меди) и 5 *г* (0,04 *мол*) гидразона 4-метилциклогексанона после осторожной обработки водного фильтрата 10%-ным раствором KCl получено 1,6 *г* 4-метил-1-(хлормеркур)-циклогексена. 4-Метил-1-(хлормеркур)-циклогексен — белое мелкокристаллическое вещество, устойчивое к щелочам и аммиаку, мгновенно обесцве-

чивает на холоду 1%-ный раствор перманганата калия и бромную воду, что указывает на наличие двойной связи. Вещество заметно растворимо в хлороформе и метаноле. После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 171—171,5°

Найдено %: C 25,36; 25,31; H 3,37; 3,40; Hg 60,78; 60,67
$C_7H_{11}HgCl$. Вычислено %: C 25,38; H 3,35; Hg 60,56

4-Метил-1-метокси-1,2-(дихлормеркур) циклогексан. Из 37,9 *г* (0,12 *мол*) уксуснокислой ртути в 250 *мл* метанола и 5 *г* (0,04 *мол*) гидразона 4-метилциклогексанона в 50 *мл* метанола после обработки спиртового фильтрата, разбавленного вдвое водой, 10%-ным раствором KCl получено 4,7 *г* 4-метил-1-метокси-1,2-(дихлормеркур)циклогексана. 4-Метил-1-метокси-1,2-ди-(хлормеркур) циклогексан — белое мелкокристаллическое вещество, которое медленно разлагается спиртовой щелочью с выделением металлической ртути, а концентрированной соляной кислотой при нагревании — с выделением каломели и 4-метилциклогексанона. Вещество почти нерастворимо в обычных органических растворителях. Температура разложения после двукратного переосаждения метанолом из хлороформенного раствора 130—140°

Найдено %: C 16,80; 16,68; H 2,85; 2,67; Hg 67,36; 66,77
$C_8H_{14}Hg_2Cl_2O$. Вычислено %: C 16,06; H 2,34; Hg 67,07

4-Метил-1-ацетокси-1-(хлормеркур)циклогексан. Из 37,9 *г* (0,12 *мол*) уксуснокислой ртути в 250 *мл* абсолютного бензола и 5 *г* (0,04 *мол*) гидразона 4-метилциклогексанона в 50 *мл* абсолютного бензола после испарения бензольного фильтрата в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса получено 9,3 *г* 4-метил-1-ацетокси-1-(ацетоксимеркур) циклогексана в виде густого бурого масла, которое быстро разлагается с выделением закисной уксуснокислой ртути, а спиртовой щелочью — с выделением металлической ртути и образованием 4-метилциклогексанона. Вещество идентифицировано в виде соответствующего хлорида. С этой целью спиртовой раствор 4-метил-1-ацетокси-1(ацетоксимеркур)циклогексана обработан 10%-ным раствором KCl, и раствор осторожно разбавлен водой* до полного выпадения желтого хлопьевидного осадка 4-метил-1-ацетокси-1-(хлормеркур)циклогексана, который был отфильтрован и промыт небольшим количеством спирта и эфира и перекристаллизован из ацетона. 4-Метил-1-ацетокси-1-(хлормеркур)циклогексан — белое кристаллическое вещество, которое разлагается на свету, щелочью разлагается с выделением металлической ртути и 4-метилциклогексанона, хорошо растворимо в хлороформе, метаноле и ацетоне; т. пл. 159—160°

Найдено %: Hg 51,13; 51,39
$C_9H_{15}HgClO_2$. Вычислено %: Hg 51,28

Разложение 4-метил-1-ацетокси-1-(хлормеркур)циклогексана спиртовой щелочью. Из 0,3 *г* (0,008 *мол*) 4-метил-1-ацетокси-1-(хлормеркур)циклогексана, разложенного 20 *мл* спиртовой щелочи на холоду, после обработки спиртового фильтрата, нейтрализованного разбавленной серной кислотой, спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина получено 0,2 *г* (90% от теорет.) 2,4-динитрофенилгидразона 4-метилциклогексанона. После перекристаллизации из эфира т. пл. 132°. Литературные данные [9]: т. пл. 130°. Температура плавления пробы смешения с заведомым 2,4-динитрофенилгидразоном 4-метилциклогексанона депрессии не дала.

* При сильном разбавлении водой 4-метил-1-ацетокси-1-(хлормеркур)-циклогексан выпадает в виде масла, которое быстро разлагается с выделением металлической ртути.

Взаимодействие гидразона циклопентанона с уксуснокислой ртутью

α,α′-Ди-(хлормеркур)дициклопентиловый эфир. К нагретому до 60° раствору 32 *г* (0,1 *мол*) уксуснокислой ртути в 250 *мл* воды прибавлено по каплям при перемешивании 5 *г* (0,05 *мол*) гидразона циклопентанона. Реакционная смесь отфильтрована от металлической ртути, по охлаждении фильтрат обработан 10%-ным раствором KCl до полного выделения α, α′-ди-(хлормеркур)дициклопентилового эфира в виде бурого осадка; вес — 3 *г*. α, α′-Ди-(хлормеркур) дициклопентиловый эфир в чистом виде — белое кристаллическое вещество, быстро разлагающееся на свету и в присутствии влаги. Вещество растворимо в ацетоне, спирте и эфире. Температура разложения выше 120° (после переосаждения водой из ацетонового раствора)

Найдено %: C 19,31; 19,35; H 2,48; 2,55; Hg 64,75; 64,32
$C_{10}H_{16}Hg_2Cl_2O$. Вычислено %: C 19,20; H 2,50; Hg 64,27

Разложение α, α′-ди-(хлормеркур)дициклопентилового эфира спиртовой щелочью. 3 *г* α, α′-ди-(хлормеркур)дициклопентилового эфира разложены 20 *мл* спиртовой щелочи нагреванием на водяной бане в течение 3 час. Реакционная смесь отфильтрована от металлической ртути, фильтрат нейтрализован соляной кислотой и обработан спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина. При разбавлении водой выпал оранжевый осадок 2,4-динитрофенилгидразона циклопентанона; вес — 1 *г* (86% от теорет.); температура плавления после перекристаллизации из этилацетата 142—143°. Литературные данные [8]: т. пл. 142°. Температура плавления пробы смешения с заведомым 2,4-динитрофенилгидразоном циклопентанона депрессии не дала.

1-Метокси-1-(хлормеркур)циклопентан. В условиях, описанных выше, из 48,8 *г* (0,15 *мол*) уксуснокислой ртути в 250 *мл* метанола и 5 *г* (0,05 *мол*) гидразона циклопентанона после обработки спиртового фильтрата спиртовым раствором $CaCl_2$ и последующего испарения фильтрата до половины получено 13 *г* 1-метокси-1-(хлормеркур)циклопентана. 1-Метокси-1-(хлормеркур)циклопентан представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в спирте, ацетоне, плохо в эфире, быстро разлагающееся при хранении на воздухе и на свету, разлагающееся спиртовой щелочью с выделением металлической ртути и циклопентанона

Найдено %: Hg 60,22; 60,14
$C_6H_{11}HgClO$. Вычислено %: Hg 59,86

Взаимодействие гидразона камфары с уксуснокислой ртутью

α,α′-Ди-(ацетоксимеркур)диборниловый эфир. К нагретой до 70° взвеси 28,7 *г* (0,09 *мол*) уксуснокислой ртути в 200 *мл* абсолютного бензола прибавлен по каплям при перемешивании раствор 5 *г* (0,03 *мол*) гидразона камфары в 50 *мл* абсолютного бензола. Реакционная смесь отфильтрована от закисной уксуснокислой ртути (15 *г*) и бензольный фильтрат испарен под тягой до постоянного веса. Остался α, α′-ди-(ацетоксимеркур) диборниловый эфир в виде густого бесцветного масла с камфарным запахом; вес — 11 *г*. α, α′-Ди-(ацетоксимеркур) диборниловый эфир — густое вязкое масло, которое разлагается спиртовой щелочью с образованием металлической ртути и камфары, а концентрированной соляной кислотой при нагревании — с образованием сулемы и хлористого борнила. Масло обугливается при действии концентрированной азотной кислоты на холоду, а при нагревании выше 100° разлагается с выделением металлической ртути.

Найдено %: Hg 49.92; 50,00
$C_{24}H_{38}Hg_2Cl_2O_5$. Вычислено %: Hg 50,05

α,α′-Ди-(хлормеркур)диборниловый эфир. При обработке 8 г ди-(ацетоксимеркур)диборнилового эфира 10%-ным спиртовым раствором $CaCl_2$ на холоду получено 7 г (75% от теорет.) α, α′-ди-(хлормеркур)диборнилового эфира. Вещество представляет собой белые кристаллы, растворимые в абсолютном эфире и абсолютном бензоле. Температура плавления после перекристаллизации из абсолютного эфира [illegible]

Найдено %: C 31,82; 31,94; H 3,98; 3,94; Hg 52.85; 52,95
$C_{20}H_{32}Hg_2Cl_2O$. Вычислено %: C [illegible] H [illegible] Hg [illegible]

Разложение α,α′-ди(хлормеркур)диборнилового эфира спиртовой щелочью. 3 г α,α′-ди-(хлормеркур)диборнилового эфира встряхивались на холоду со 100 *мл* концентрированной щелочи. Реакционная смесь отфильтрована от выделившейся металлической ртути, часть спирта испарена в вакууме, а остаток разбавлен 4 объемами воды. Выпала камфара. Вес — 1,1 г (91% от теорет.). Температура плавления после перекристаллизации из спирта 173—175°. Литературные данные [10]: т. пл. 178°. Температура плавления пробы смешения с заведомой камфарой депрессии не дала.

Разложение α,α′-ди-(хлормеркур)диборнилового эфира соляной кислотой. 4 г α,α′-ди-(хлормеркур)диборнилового эфира нагреты с концентрированной соляной кислотой до кипения. Вещество полностью разложилось; на стенках холодильника выкристаллизовывалось белое вещество (хлористый борнил) с камфарным запахом, которое отфильтровано и перекристаллизовано из спирта. Вес — 1.5 г (88% от теорет.); т. пл. 130—131°. Температура плавления пробы смешения с заведомым хлористым борнилом депрессии не дала. Литературные данные [11]: т. пл. [illegible].

α,α′-Ди-(хлормеркур)диборниловый эфир. Из 28.7 г ([illegible] *мол*) уксуснокислой ртути в 200 *мл* CCl_4 и 5 г (0.03 *мол*) гидразона камфары получено 12 г (98% от теорет.) α, α′-ди-(ацетоксимеркур)диборнилового эфира, который идентифицирован в виде хлорида. α, α′-Ди-(хлормеркур)диборниловый эфир аналогичен соединению, полученному в среде бензола. Температура плавления после перекристаллизации из абсолютного эфира 152—154°. Температура плавления пробы смешения с соединением, полученным из гидразона камфары в среде абсолютного бензола, депрессии не дала

Найдено %: Hg 52.85
$C_{20}H_{32}Hg_2Cl_2O$. Вычислено %: Hg 52,76

α,α′,β,β′-Тетра-(хлормеркур)диборниловый эфир. К нагретому до 70° раствору 20,0 г (0.06 *мол*) уксуснокислой ртути в 200 *мл* воды прибавлен по каплям при перемешивании раствор 5 г (0.03 *мол*) гидразона камфары в 20 *мл* метанола. Через 15 мин. реакционная смесь отфильтрована от закисной уксуснокислой ртути, при обработке фильтрата 10%-ным раствором KCl получено 5 г α, α′, β, β′-тетра-(хлормеркур)диборнилового эфира. α, α′, β, β′-Тетра-(хлормеркур)диборниловый эфир — белое мелкокристаллическое вещество, трудно растворимое в обычных органических растворителях, лучше всего — в ацетоне, циклогексаноне и пиридине (с разложением). Концентрированной щелочью постепенно разлагается с выделением металлической ртути, а соляной кислотой — с выделением каломели. Температура разложения выше 210° (после двукратного переосаждения водой из ацетонового раствора)

Найдено %: C 18,79; 19,28; H 2,16; 2,21; Hg 65.53; 65,18
$C_{2}\ H_{30}Hg_4Cl_4O$. Вычислено %: C 19.52; H [illegible]; Hg [illegible]

Взаимодействие гидразона бензофенона с уксуснокислой ртутью в абсолютном бензоле

Дифенилацетоксихлормеркурметан. К нагретой до 70° взвеси 24,4 *г* (0,075 *мол*) уксуснокислой ртути в 200 *мл* абсолютного бензола прибавлен по каплям при интенсивном перемешивании раствор 5 *г* (0,025 *мол*) гидразона бензофенона в 50 *мл* абсолютного бензола. Реакционная смесь отфильтрована от закисной уксуснокислой ртути, и бензольный фильтрат испарен в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Оставшееся густое желтое масло представляет собой дифенилацетоксиацетоксимеркурметан. Вес — 11,5 *г* (92% от теорет.).

Дифенилацетоксиацетоксимеркурметан постепенно разлагается с выделением металлической ртути и бензофенона, быстрее при нагревании. Вещество превращается в хлорид при обработке спиртовым раствором $CaCl_2$. Дифенилацетоксиацетоксимеркурметан — белое кристаллическое вещество, легко растворимое в абсолютном эфире, абсолютном спирте, ацетоне и бензоле, аммиаком и щелочью моментально разлагается с выделением металлической ртути и бензофенона. При стоянии в течение 30 мин. вещество полностью разлагается с выделением металлической ртути

Найдено %: Hg 43,51
$C_{15}H_{13}O_2HgCl$. Вычислено %: Hg 43,49.

Разложение дифенилацетоксиацетоксимеркурметана спиртовой щелочью. При встряхивании дифенилацетоксиацетоксимеркурметана со спиртовой щелочью на холоду моментально выделилась металлическая ртуть. Спиртовой фильтрат обработан спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина и оставлен на ночь. Выпавшие кристаллы 2,4-динитрофенилгидразона бензофенона перекристаллизованы из этилацетата; т. пл. 227—228°. Литературные данные [12]: т. пл. 228°. Температура плавления пробы смешения с заведомым 2,4-динитрофенилгидразоном бензофенона депрессии не дала.

Разложение дифенилацетоксиацетоксимеркурметана при нагревании. При нагревании дифенилацетоксиацетоксимеркурметана выше 100° выделилась металлическая ртуть. По охлаждении смесь экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка профильтрована и эфир испарен. Остался бензофенон в виде масла, которое закристаллизовалось через несколько дней. Температура плавления после перекристаллизации из метанола 47—48°. Литературные данные [13]: т. пл. 48,5°. Температура плавления пробы смешения с заведомым бензофеноном депрессии не дала.

Взаимодействие гидразона *о*-нитробензальдегида с уксуснокислой ртутью в абсолютном бензоле

***о*-Нитрофенилацетоксихлормеркурметан.** Из 30 *г* (0,09 *мол*) уксуснокислой ртути в 250 *мл* абсолютного бензола и 5 *г* (0,03 *мол*) гидразона *о*-нитробензальдегида после испарения бензольного фильтрата под тягой до постоянного веса получено 8,5 *г* (80% от теорет.) *о*-нитрофенилацетоксиацетоксимеркурметана в виде густого коричневого масла, разлагающегося спиртовой щелочью с выделением металлической ртути и *о*-нитробензальдегида. Обработкой спиртовым раствором $CaCl_2$ и последующим разбавлением раствора водой получен *о*-нитрофенилацетоксихлормеркурметан в виде светло-желтого мелкокристаллического вещества, растворимого в метаноле, ацетоне и хлороформе. Температура разложения выше 135° (после двукратного переосаждения водой из спиртового раствора)

Найдено %: C 25,49; 25,34; H 1,96; 2,12; Hg 46,64; 46,80
$C_9H_8O_4NHgCl$. Вычислено %: C 25,12 H 1,88 Hg 46,63

Разложение о-нитрофенилацетоксихлормеркурметана спиртовой щелочью. К 1,5 *г* *о*-нитрофенилацетоксихлормеркурметана прилито на холоду 10 *мл* концентрированной спиртовой щелочи. Моментально выделилась металлическая ртуть. Реакционная смесь отфильтрована, спиртовой фильтрат осторожно нейтрализован разбавленной уксусной кислотой и обработан спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина. При разбавлении водой выпал оранжевый осадок 2,4-динитрофенилгидразона *о*-нитробензальдегида; вес — 1,1 *г* (91% от теорет.); после перекристаллизации из спирта т. пл. 248°. Литературные данные [14]; т. пл. 250°. Температура плавления пробы смешения с заведомым 2,4-динитрофенилгидразоном *о*-нитробензальдегида депрессии не дала.

ВЫВОДЫ

1. Гидразоны алициклического и жирноароматического рядов реагируют с уксуснокислой ртутью в среде воды, метаноле и абсолютного бензола с образованием в большинстве случаев α-замещенных ртутноорганических соединений.
2. При взаимодействии гидразонов циклогексанона и 4-метилциклогексанона с уксуснокислой ртутью в среде воды и в присутствии каталитических количеств уксуснокислой меди образуются ртутноорганические соединения с двойной связью.
3. Рядом химических превращений установлено строение полученных ртутноорганических соединений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, А. С. Лосева и М. Я. Хорлина, Изв. АН СССР, Отд. хим н. 1958, 1315.
2. Н. М. Кижнер и С. Белов, Ж. русск. хим. об-ва 43, 577 (1911).
3. A. Maihe, Compt. rend. 174, 467 (1920).
4. L. Wolff, Lilbigs Ann. Chem. 394, 94 (1912).
5. T. Curtius, F. Rauterberg, J. prakt. chem. 44, 192 (1891).
6. T. Curtius, A. Lublin, Ber. 33, 2462 (1900).
7. A. I. Brook, G. F. Wright, Can. J. Research 28B, 623 (1950).
8. Ch. F. H. Allen, J. Amer. chem. Soc. 52, 2955 (1930).
9. M. Métayer, S. Roumens, Compt. rend., 225, 1324 (1947).
10. P. Haller, Compt. rend 104, 66 (1887).
11. F. H. Thurber, R. G. Thielke, J. Amer. chem. soc. 53, 1030 (1931).
12. F. L. Rodluta, G. Quibilan, Chem. Abstrs. 31, 98 (1937).
13. E. Linnemann, Lilbigs Ann. Chem. 133, 4 (1865).
14. I. I. Blaksma, M. L. Wackers, Chem. abstrs. 30, 7104 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

Р. Н. СТЕРЛИН, В. А. СИДОРОВ и И. Л. КНУНЯНЦ

РЕАКЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 9. ДЕЙСТВИЕ БЕЗВОДНОГО ТРЕХХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ НА ФТОРОЛЕФИНЫ

Известно, что безводный $AlCl_3$ обменивает атомы фтора в некоторых фторсодержащих органических соединениях на хлор с образованием соответствующих фторхлорпроизводных. Так, при взаимодействии бензотрифторида и $AlCl_3$ в растворе CH_3COCl вместо ожидаемого трифтортолилметилкетона был выделен с высоким выходом бензотрихлорид [1]. В отсутствие CH_3COCl бензотрихлорид образуется значительно хуже. На основании этих данных авторы делают вывод о том,что обмен атомов фтора бензотрифторида на хлор происходит в результате действия комплекса $AlCl_3$ и CH_3COCl. При взаимодействии $AlCl_3$ и $CF_2Cl-CFCl_2$ кроме продуктов замещения [$CF_2Cl-CCl_3$ (40%) и $CFCl_2-CCl_3$ (50%)] образуется также и продукт изомеризации CF_3-CCl_3 (50%) [2]. При обработке 1,2,3-трихлорперфторпропана безводным хлористым алюминием в основном происходит изомеризация и на 90% образуются $CF_2Cl-CCl_2-CF_3$ и $CCl_3-CCl_2-CF_3$. В приведенных примерах отсутствуют такие продукты, как $CFCl_2-CFCl_2$ — в первом случае и $CCl_2F-CCl_2-CF_3$ — во втором. На этом основании авторы полагают, что с увеличением количества атомов фтора в CF_nCl_{3-n}-группе легкость замещения уменьшается; трифторметильная группа алифатических соединений в противоположность CF_3-группе бензотрифторида, раз образовавшись, уже является достаточно устойчивой по отношению к $AlCl_3$ [2].

В настоящей работе изучено действие безводного $AlCl_3$ на фторированные олефины и, в частности, на перфторпропилен и 2-гидроперфторпропилен. В результате взаимодействия $CF_3-CH=CF_2$ с $AlCl_3$ под давлением в растворе CH_3COCl в качестве единственного продукта реакции получается пентахлорпропен — $CCl_3-CH=CCl_2$ (выход 65,5%). Аналогичные результаты были получены и на холоду при атмосферном давлении, а также при замене хлористого ацетила на хлороформ. Последний, как известно, с $AlCl_3$ также образует реакционноспособный комплекс. Факт исчерпывающего обмена атомов фтора на хлор во фторированных олефинах, протекающий в исключительно мягких условиях, не имеет прецедента. По-видимому, этот обмен является результатом σ, π-сопряжения в молекуле 2-гидроперфторпропилена,

$$F_3C-CH=CF_2$$

определяющего подвижность атомов фтора CF_3-группы и легкость аллильной перегруппировки. В данном случае обмен галоидов и аллильная перегруппировка являются, по-видимому, столь быстрыми процессами, что выделение промежуточных продуктов является практически невозможным.

Количество фтор-иона в водном растворе алюминиевых солей, полученном в результате разложения реакционной массы соляной кислотой, эквивалентно количеству полученного $CCl_3-CH=CCl_2$ и свидетельствует об образовании AlF_2Cl. При реакции $AlCl_3$ с перфторпропиленом,

проводившейся в тех же условиях, что и в случае 2-гидроперфторпропилена, в качестве единственного продукта получено вещество состава C_3FCl_5, строение которого может быть представлено одной из следующих формул: $CFCl_2-CCl=CCl_2$, $CCl_3-CF=CCl_2$ [3].

С целью установления структуры полученного соединения оно подвергалось окислению, в результате которого была получена трихлоруксусная кислота. Последнее является убедительным доказательством того, что в результате обмена был получен 1, 1, 1, 3, 3-пентахлор-2-фторпропилен-3. Механизм изучавшейся реакции является, по-видимому, единым и может быть изображен следующим образом:

$$\underset{(F)}{CF_3-CH}=CF_2 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{(F)}{CF_2Cl-CH}=CF_2 \xrightarrow{\text{перегрупп.}}$$

$$\rightarrow \underset{(F)}{CF_3-CH}=CFCl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{(F)}{CF_2Cl-CH}=CFCl \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \underset{(F)}{CFCl_2-CH}=CFCl \xrightarrow{\text{перегрупп.}} \underset{(F)}{CF_2Cl-CH}=CCl_2$$

$$\underset{(F)}{CF_2Cl-CH}=CCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{(F)}{CFCl_2-CH}=CCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{(F)}{CCl_3-CH}=CCl_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие $CF_3-CH=CF_2$ с хлористым алюминием

1. В присутствии хлористого ацетила

а) Под давлением. В четыре герметически закрывающиеся стальные пробирки емкостью 80 *мл* каждая, охлажденные до —70°, последовательно вносилось по 15,2 *г* $AlCl_3$ (0,113 *мол*), растворенного в 35,22 *г* (0,452 *мол*) хлористого ацетила, и по 15 *г* (0,113 *мол*) $CF_3-CH=CF_2$. Пробирки в течение 3—3,5 час. встряхивались при комнатной температуре, после чего снова охлаждались до —70° и вскрывались. Непрореагировавший олефин собирался в газомер (всего 6 *л*). Реакционная масса переносилась в колбу, и CH_3COCl отгонялся в вакууме. Оставшаяся масса постепенно переносилась в ледяную воду. Выделившееся масло промывалось раствором $NaHCO_3$, водой и сушилось под прокаленным $MgSO_4$. Водный слой экстрагировался эфиром, и эфирная вытяжка присоединялась к основной массе масла. Эфир отгонялся, а остаток подвергался перегонке, в результате которой выделена фракция (25 *г*) с т. кип. 173°; n_D^{16} 1,5261; d_4^{16} 1,6235; найдено *MR* 40,36; для C_3HCl_5 вычислено *MR* 39,92; найдено %: Cl 82,82; 83,27; мол. в. 202,206; для C_3HCl_5 вычислено %: Cl 82,92; мол. в. 214,5.

Остаток в количестве 10,4 *г* представлял собой неперегоняющуюся смолистую массу, которая ближе не исследовалась.

б) При атмосферном давлении. В трехгорлую колбу, снабженную барботером, термометром, мешалкой и обратным холодильником, помещено 26,7 *г* (0,2 *мол*) $AlCl_3$ растворенного в 15,7 *г* (0,2 *мол*) CH_3COCl и 75 *г* $CHCl_3$. При охлаждении ледяной водой через реакционную массу медленно барботировался $CF_3-CH=CF_2$. Конец реакции определялся по прекращению поглощения газа, понижению температуры реакционной смеси и по привесу. Содержимое колбы обрабатывалось смесью льда и соляной кислотой (1,19). Органический слой отделялся,

промывался раствором $NaHCO_3$ до щелочной реакции водой, сушился $MgSO_4$ и фракционировался. В результате перегонки выделено 17,5 *г* $CCl_3—CH=CCl_2$ (61% от теорет.).

2. Без хлористого ацетила

а) Через суспензию 18 *г* (0,135 *мол*) $AlCl_3$ в 100 *мл* $CHCl_3$ было пропущено 3,6 *л* $CF_3—CH=CF_2$ (поглощено 1,9 *л*). Реакционная масса обрабатывалась, как в описанном выше опыте. Получено 11,5 *г* $CCl_3—CH==CCl_2$ (63,5% от теорет.).

В водном слое определялось содержание фтора. Найдено 4,89; 4,87 *г*. Считая на выход 63,5% $CCl_3—CH=CCl_2$, в растворе должно быть 5,11 *г* фтора.

Взаимодействие $AlCl_3$ с $CF_3—CF=CF_2$

а) Реакция проводилась, как и с $CF_3—CF=CF_2$; после аналогичной обработки реакционной массы получена одна фракция с т. кип. 167° (745 *мм*); $n_D^{23,5}$ 1,5025; $d_4^{23,5}$ 1,6942; найдено *MR* 40, 60; для C_3FCl_5 вычислено *MR* 39,82; найдено %: Cl 76,48; 76,22; F 8,17; 8,14; мол. в. 227, 227,5; для C_3FCl_5 вычислено %: Cl 74,40; F 8,17; мол. в 232,5.

Считая на вошедший в реакцию перфторпропилен (1,13 *л*), выход монофторперхлорпропилена составляет 85%.

В водном слое определено содержание фтора. Найдено F 3,38; 3,40 *г*. Считая на выход 85% $CCl_3—CF=CCl_2$, в растворе должно быть 4,08 *г* фтора.

Окисление 2-фторперхлорпропилена

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с затвором, эффективным обратным холодильником, термометром и капельной воронкой с противодавлением, помещено 10 *г* $KMnO_4$, 11,3 *г* едкого кали и 150 *мл* воды. В смесь, нагретую до кипения, при непрерывном перемешивании постепенно прикапывалось 10 *г* 2-фторперхлорпропилена, после чего смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 3,5 час. В охлажденную до 40° смесь пропускался сернистый газ до исчезновения розовой окраски. Через обратный холодильник добавлялась 50%-ная серная кислота в количестве, необходимом для нейтрализации щелочи, и затем вновь пропускался сернистый газ до просветления раствора. Реакционная масса подвергалась экстракции эфиром. Эфирный экстракт сушился над $MgSO_4$ и перегонялся. Остаток после отгонки эфира подвергался перегонке, в результате которой выделена фракция с т. кип. 191° (135 *мм*); т. пл. 58°. Смешанная проба с $CCl_3—COOH$ депрессии температуры плавления не дала.

ВЫВОДЫ

1. Треххлористый алюминий в растворе CH_3COCl или $CHCl_3$ на холоду гладко обменивает атомы фтора моногидроперфторпропилена и перфторпропилена на хлор с образованием соответственно $CCl_3—CH=CCl_2$ и $CCl_3—CF=CCl_2$.

2. Легкий обмен атомов фтора на хлор в рассматриваемых соединениях является результатом сопряжения связей, ведущего к подвижности атомов фтора в CF_3-группе φ-олефинов, а также легкости аллильной перегруппировки, происходящей в этом ряду.

Поступило
17.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Henne, M. S. Newmann, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1697 (1938).
2. W. T. Miller, Ed. W. Faqer, P. H. Criswald, J. Amer. Chem. Soc. 82, 705 (1950).
3. Дж. Саймонс, Фтор и его соединения, ч. 1, ИЛ, М., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

М. М. НАДЬ, Т. В. ТАЛАЛАЕВА, Г. В. КАЗЕННИКОВА и К. А. КОЧЕШКОВ

ФТОРИРОВАННЫЕ СТИРОЛЫ

СООБЩЕНИЕ 1. 2,4-ДИФТОРСТИРОЛ

Представляло существенный интерес изучить свойства и методы синтеза полифторированных в ароматическом ядре стиролов. В литературе приведено получение *o*-, *m*- и *p*-фторстиролов [1]. Стиролы с двумя и более атомами фтора в ароматическом ядре не описаны до настоящего времени. В патентной литературе упоминается лишь о получении *o*, *o*-дифторстирола, без описания метода синтеза и констант. Там же отмечено, что дифторстиролы более устойчивы, чем дихлорстиролы, хотя полимеризуются более трудно [2].

В настоящей работе мы описываем следующие методы синтеза 2,4-дифторстирола:

Исходный *m*-дифторбензол * мы получали из солянокислого *m*-фенилендиамина. Бисдиазотирование проводилось в концентрированном растворе азотистой кислоты при охлаждении [5]. Выделенный бисдиазонийборфторид подвергался термическому разложению, порциями по 200 — 250 *г*, в обычных условиях [6]. Синтез 2,4-дифторстирола (IV) из *m*-дифторбензола (I) мы провели несколькими путями (см. схему).

---

* В методике получения *m*- и *p*-дифторбензолов, описанной Шиманом и Пилярским [3], указано вдвое меньшее количество нитрита натрия, чем это необходимо для успешного проведения реакции, ср. [4].

Наиболее удачными из всех исследованных вариантов оказались: а) конденсация *m*-дифторбензола (I) с хлористым ацетилом с образованием 2,4-дифторфенилметилкетона (II) с последующим восстановлением до 2,4-дифторфенилметилкарбинола (III) и дегидратацией с образованием 2,4-дифторстирола (IV) и б) синтез через литийорганические соединения: *m*-дифторбензол (I) бромируется, 2,4-дифторбромбензол (V) переводится действием этиллития или н.бутиллития в 2,4-дифторфениллитий (VI), который конденсируется с ацетальдегидом, образуя 2,4-дифторфенилметилкарбинол (III).

Конденсация *m*-дифторбензола с хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия проводилась в сероуглероде при 35°. Выход 2,4-дифторацетофенона (II) 80—85%. Пример подобной конденсации для *o*-дифторбензола см. [7]. Сравнивая *m*-дифторбензол с соответствующими хлорбензолами, можно отметить, что *m*-дихлорбензол в таких же условиях конденсируется с хлористым ацетилом, а *p*-дихлорбензол не вступает в реакцию [8].

Восстановление 2,4-дифторацетофенона (II) очень успешно и в мягких условиях проведено нами действием 10—15%-ного раствора натрийборгидрида в водно-спиртовой среде при температуре не выше 50°. Выход 2,4-дифторфенилметилкарбинола (III) близок к количественному. Натрийборгидрид для восстановления фторсодержащих кетонов до сих пор не применялся; примеры восстановления иных органических соединений см. [9]. Хорошим восстанавливающим агентом является также изопропилат алюминия *. Выход карбинола (III) в обоих случаях 85%, причем получено сразу очень чистое вещество, кипящее в пределах одного градуса.

Дегидратацию 2,4-дифторфенилметилкарбинола мы проводили кислым сернокислым калием [11]. Выход 2,4-дифторстирола (IV) ~70%. Вещество представляет собой подвижную бесцветную жидкость с резким запахом; т. кип. 50—51° (28 *мм*).

Кроме того, мы описываем также синтез 2,4-дифторфенилметилкарбинола (III) через литий и магнийорганические соединения. 2,4-Дифторфениллитий (VI) мы получали действием эфирного раствора 2,4-дифторбромбензола на эфирный раствор н. бутиллития при температуре ~ —70 . К образовавшемуся прозрачному раствору 2,4-дифторфениллития при температуре от —65 до —70° прибавлялся в избытке эфирный раствор ацетальдегида. Выход 2,4-дифторфенилметилкарбинола (III) 97%.

Мы нашли, что 2,4-дифторйодбензол легко реагирует с магнием в эфире. 2,4-Дифторбромбензол в этих условиях в реакцию вступает крайне вяло. Успешным в последнем случае оказался прием ведения «реакции в сопровождении» (эквимолекулярные количества бромистого этила и 2,4-дифторбромбензола). При этом количество магния, рассчитанное на оба компонента, полностью вступает в реакцию. Этот прием описан для получения реактива Гриньяра из 2,5-фторбромбензотрифторида, а также 2,5- и 3,4-дибромбензотрифторида [12]. Что касается реакции с магнием 2,4-дихлорбром- и 2,4-дихлорйодбензола, следует отметить, что магнийорганическое соединение получается гладко лишь в последнем случае [13].

При конденсации свежеперегнанного ацетальдегида с реактивом Гриньяра из 2,4-дифторйодбензола (XI) мы получили 2,4-дифторфенилметилкарбинол (III) с выходом 31% и из 2,4-дифторбромбензола [14] — 25%. Наряду с карбинолом (III), примерно в равном количестве, получена более высококипящая фракция, содержащая по анализу фтора вдвое меньше, чем в карбиноле, и ближе пока не исследованная.

2,4-Дифторбромбензол получен нами с выходом 70% бромированием *m*-дифторбензола; примесь дибромида здесь практически ничтожна. Из-

* О восстановлении изопропилатом алюминия фенилдифторметилкетона см. [10].

вестно, что при бромировании *p*-дифторбензола получают главным образом дибромид [14]. Описан синтез 2,4-дифторбромбензола [15] через диазосоединения (он более сложен, чем прямое бромирование).

2,4-Дифторйодбензол (XI) мы получали, исходя из 2,4-дифторанилина (IX). Для этого *m*-дифторбензол (I) нитровался дымящейся азотной кислотой в уксусной кислоте (70%), 2,4-дифторнитробензол (VIII) восстанавливался до амина с выходом 85—95%. 2,4-Дифторанилин (IX) диазотировался по методу диазотирования слабых аминов [16] и переводился в йодид (XI) обычным приемом (80%).

Мы провели также попытку прямого синтеза 2,4-дифторстирола конденсацией бромистого винила с бромистым 2,4-дифторфенилмагнием в присутствии хлористого кобальта (в азоте) [17]. Стирол (IV) получен лишь с небольшим выходом, ~5—7% (выделен в виде дибромида).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение борфторида бис-*m*-фенилендиазония

К смеси 400 *мл* соляной кислоты (уд. в. 1,18) и 640 *г* льда при —22° прилит при перемешивании охлажденный раствор 120 *г* нитрита натрия (1,7 *мол*) в 240 *мл* воды. К полученному зеленовато-синему раствору азотистой кислоты прилита при хорошем охлаждении (от —10 до —15°) и перемешивании охлажденная до 0° суспензия 72 *г* (0,4 *мол*) солянокислого *m*-фенилендиамина в 100 *мл* концентрированной соляной кислоты. Через 5 мин. к полученному желтоватому раствору бисдиазотата *m*-фенилендиамина, при энергичном перемешивании и не прекращающемся охлаждении (~ —12°), прилито 400 *мл* охлажденной до 0° борфтористоводородной кислоты. Смесь оставлена стоять на 15 мин. (при охлаждении), светлый осадок отсосан, промыт 4—5 раз охлажденным спиртом и 3 раза сухим эфиром, высушен на воздухе. Выход борфторида бис-*m*-фенилендиазония 95—100 *г* (80%). Температура разложения 206° [6, 7]. Мы получали борфтористоводородную кислоту в медном сосуде емкостью 2,5 *л*; при охлаждении (лед + соль) прибавляя к 2 *л* продажной 40%-ной фтористоводородной кислоты борную кислоту до насыщения.

Получение *m*-дифторбензола (I)

m-Дифторбензол получен термическим разложением борфторида бис-*m*-фенилендиазония, порциями по 200 *г*, обычным образом. Полученная темно-коричневая жидкость (~45 *г*) высушена свежепрокаленным поташом и перегнана. После двух перегонок получен *m*-дифторбензол, т. кип. 83—84°; n_D^{18} 1,4401. По литературным данным: т. кип. 82—86°; n_D^{18} 1,44035 [6].

Получение 2,4-дифторацетофенона (II)

К смеси 320 *мл* сухого свежеперегнанного сероуглерода, 114,2 *г* (1 *мол*) *m*-дифторбензола и 200 *г* (1,5 *мол*) треххлористого алюминия, при перемешивании и нагревании до 35°, прилито по каплям в течение 2 час. 78,5 *г* (1 *мол*) хлористого ацетила (свежеперегнан, т. кип. 50—51°). Затем смесь перемешивалась при 35—40° еще 2 часа, до прекращения выделения хлористого водорода. После охлаждения смесь вылита в лед с концентрированной соляной кислотой, экстрагирована эфиром; соединенные эфирные экстракты высушены; смесь эфира и сероуглерода отогнана, остаток перегнан в вакууме. Получено 125—135 *г* 2,4-дифторацетофенона, т. кип. 80—81° (25 *мм*) (80—85%); $n_D^{20,5}$ 1,4880

Найдено %: F 23,30; 24,10
$C_8H_6OF_2$. Вычислено %: F 24,35

Получение 2,4-дифторфенилметилкарбинола (III)

А. Восстановление натрийборгидридом*. К раствору 15,2 *г* (4 *мол*) натрийборгидрида в 90 *мл* воды и 10 *мл* 2*N* едкого натра прилит по каплям при хорошем перемешивании в течение 30 мин. раствор 124,8 *г* (8 *мол*) 2,4-дифторацетофенона в 80 *мл* метилового спирта. Температура реакционной смеси поддерживалась не выше 50°. По окончании прибавления смесь перемешивалась еще 2 часа при комнатной температуре и вылита в 200 *мл* охлажденного 10%-ного раствора едкого натра, экстрагирована эфиром, эфирный раствор высушен, эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме. Получено 122,5 *г* (97%) 2,4-дифторфенилметилкарбинола с т. кип. 91—91,5° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4803

Найдено %: F 23,85; 24,15
$C_8H_8OF_2$. Вычислено %: F 24,04

Б. Восстановление изопропилатом алюминия. Описание применявшегося прибора см. [18]. Кипятилась смесь 15,6 *г* (1 *мол*) 2,4-дифторацетофенона и 20,3 *г* (1 *мол*) изопропилата алюминия, растворенного в 150 *мл* сухого изопропилового спирта. Нагревание велось до конца реакции, т. е. до отрицательной пробы с 2,4-динитрофенилгидразином (примерно 8 час.). Избыток изопропилового спирта отогнан в вакууме (при температуре бани не выше 40°); сиропообразный остаток охлажден ледяной водой и гидролизован при перемешивании разбавленной соляной кислотой (1 : 5). Полученное масло экстрагировано эфиром, эфирный раствор промыт водой, высушен, эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме. Выход 2,4-дифторфенилметилкарбинола 85—90%.

В. Конденсация 2,4-дифторфениллития и ацетальдегида. В специальный стеклянный реактор для работы при низких температурах помещено под азотом 90 *мл* 1,07 *N* эфирного раствора н. бутиллития (0,096 *мол*), добавлено 150 *мл* эфира, охлаждено при перемешивании до —75° и прилит в течение 7 мин. при температуре не выше —60° раствор 81,1 *г* (0,096 *мол*) 2,4-дифторбромбензола в 50 *мл* эфира. Получен прозрачный, слегка желтоватый раствор 2,4-дифторфениллития. К этому раствору прилито 6 *г* ацетальдегида (т. кип. 20°) в 50 *мл* эфира при температуре от —70 до —60° в течение 5 мин. Раствор разложен выливанием в лед с 5%-ной соляной кислотой; эфирный слой промыт, высушен, эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме. Выход 2,4-дифторфенилметилкарбинола 97%.

Г. Конденсация йодистого 2,4-дифторфенилмагния и ацетальдегида. Магниевое соединение 2,4-дифторйодбензола получено обычным образом из 5 *г* магния и 48 *г* (0,2 *мол*) 2,4-дифторйодбензола в 200 *мл* эфира. К охлажденной до —5° реакционной смеси при хорошем перемешивании прибавлен охлажденный раствор 20 *г* ацетальдегида в 100 *мл* абсолютного эфира. Раствор перемешивался при охлаждении еще 3 часа, оставлялся на ночь при комнатной температуре, затем разложен выливанием в лед. Получено после обычной обработки 10 *г* 2,4-дифторфенилметилкарбинола (31,3%). Более высокая фракция с т. кип. 118, 5—121° (5 *мм*) (12 *г*) содержит 12,41% фтора и ближе не исследовалась.

Д. Конденсация бромистого 2,4-дифторфенилмагния и ацетальдегида. Смешанный реактив Гриньяра получен прибавлением 38,6 *г* (2 *мол*) 2,4-дифторбромбензола и 21,8 *г* (2 *мол*) бромистого этила в 150 *мл* эфира к 9,8 *г* магния (4 *атм*) в 50 *мл* эфира. Начало реакции вызывалось прибавлением кристаллика йода, далее реакция протекала равномерно, при постепенном прибавлении смеси галоидных алкилов в течение 3 час. Затем смесь перемешивалась еще 1 час и охлажда-

* Применялся 85%-ный натрийборгидрид.

лась до $+3°$, прибавлено 17,6 *г* свежеперегнанного ацетальдегида в 100 *мл* эфира. Прибавление вели при температуре не выше 15°, что занимает 1 час, далее смесь оставлена на ночь при комнатной температуре, разложена выливанием в лед с 10%-ной серной кислотой. После обычной обработки и перегонки получено 9,8 *г* (35%) 2,4-дифторфенилметилкарбинола.

Получение 2,4-дифторстирола

Дегидратация 2,4-дифторфенилметилкарбинола проведена в колбе Клайзена; приемники охлаждались льдом. Взято 47,4 *г* (0,3 *мол*) карбинола, 2,5 *г* свежеполученного кислого сернокислого калия и 0,5 *г* порошка меди. Прибор эвакуирован до 110 *мм* и опущен в баню, нагретую до 140°, постепенно (5—10 мин.) повышена температура бани до 150°, при этом начиналась отгонка смеси стирола, воды и исходного карбинола. Температура кипения отгоняющейся смеси 90—110°. Отгонка заканчивалась за 2,5 часа при постепенном повышении температуры бани до 210°. Дистиллат, обладающий резким стирольным запахом, экстрагирован эфиром; эфирный раствор промыт ледяной водой, высушен; эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме. Получено 23,5 *г* (56%) 2,4-дифторстирола с т. кип. 50—51° (28 *мм*) и 2,9 *г* исходного карбинола. Для стирола n_D^{20} 1,4902

Найдено %: F 28,11; 28,07
$C_8H_6F_2$. Вычислено %: F 27,13

При действии сухого брома на 2,4-дифторстирол при 0° почти количественно образуется 2,4-дифтор-α, β-дибромэтилбензол с т. кип. 112—112,5° (10 *мм*); $n_D^{26,5}$ 1,5573.

Получение 2,4-дифторнитробензола

К смеси 115 *г* ледяной уксусной кислоты и 114 *г* (1 *мол*) метадифторбензола при 25—30° прибавлено при охлаждении и перемешивании 230 *мл* азотной кислоты (уд. вес 1,49). Затем смесь нагрета 6 час. при 50°. Реакционная смесь охлаждена и вылита в лед, маслянистый слой промыт водой, 5%-ным раствором соды и водой, высушен. Выход 2,4-дифторнитробензола 115 *г* (70%); т. кип. 203,5—204,5°. По литературным данным т. кип. 206° [19].

Получение 2,4-дифторанилина

А. Взято 70 *г* чистых железных стружек, 44,2 *г* хлористого аммония в 100 *мл* воды, нагрето до кипения и при энергичном перемешивании и нагревании по каплям в течение 2,5 часа, прилито 48 *г* (0,3 *мол*) 2,4-дифторнитробензола, смесь кипятили еще 2,5 часа, охлаждали, перегоняли с водяным паром. Отгон экстрагирован эфиром; эфирный раствор высушен, эфир отогнан, остаток перегнан. Получено 37,6 *г* (97%) 2,4-дифторанилина с т. кип. 168,5—170,5°. По литературным данным т. кип. 169,5° [19].

Б. Осторожно нагрето 70,0 *г* двухлористого олова, 30 *мл* концентрированной соляной кислоты и 15 *г* 2,4-дифторнитробензола. Начиналась энергичная реакция, затем смесь кипятилась 5 час., охлаждалась, выливалась в лед (300 *г*) с добавкой раствора едкого натра (100 *г* в 150 *мл* воды), перегонялась с паром, извлекалась эфиром. Выход 2,4-дифторанилина 85%.

Получение 2,4-дифторйодбензола

В стакан помещено 500 *мл* концентрированной ортофосфорной кислоты и при перемешивании в течение 5 мин. прилито 23,2 *г* (0,18 *мол*) 2,4-дифторанилина. Выпадающий белый осадок через 30 мин. переходит в раствор. Раствор охлажден до —8° и при энергичном перемешивании и охлаждении прибавлена при температуре от —8 до —4° смесь 120 *мл* концентрированной серной кислоты и 12,6 *г* нитрита натрия; все переме-

шано 45 мин., прибавлено 2 *г* мочевины и перемешано еще 10 мин. Затем смесь вылита при перемешивании в раствор 33,2 *г* йодистого калия в 50 *мл* ледяной воды, перегнана с паром. Полученное масло промыто насыщенным раствором бисульфита натрия, водой и высушено. Получено 35 *г* (80,9%) 2,4-дифторйодбензола с т. кип. 175—176°; 75° (25 *мм*); n_D^{20} 1,5574.

Получение 2,4-дифторбромбензола

Взято 103 *г* *m*-дифторбензола (0,88 *мол*) и 5 *г* железных стружек. При перемешивании по каплям прибавлено 40 *г* сухого брома в течение 4 час. Оставлено стоять на сутки при комнатной температуре, перегнано с паром, промыто водой, 5%-ным раствором бикарбоната, водой и высушено. Выход 2,4-дифторбромбензола 120 *г* (70,7%), т. кип. 145—146°; n_D^{20} 1,5059. По литературным данным n_D^{20} 1,5059 [15].

Реакция бромистого 2,4-дифторфенилмагния с бромистым винилом (в присутствии двухлористого кобальта)

Реактив Гриньяра получен из 20 *г* 2,4-дифторбромбензола (1 *мол*), 10,9 *г* бромистого этила (1 *мол*), 5 *г* магния (2 *мол*) и 100 *мл* абсолютного эфира, как описано выше. Далее все охлаждено до 10° и в токе чистого азота прибавлено 0,9 *г* безводного двухлористого кобальта; коричневый раствор переходит в черный; перемешано 10 мин. и охлаждено до 5°. Далее прибавлен постепенно 21 *г* (2 *мол*) охлажденного до 0° бромистого винила в 100 *мл* эфира, перемешано еще 2 часа при комнатной температуре и разложено выливанием в лед с разбавленной соляной кислотой. После обычной обработки получен эфирный раствор с резким стирольным запахом. Стирол выделен в виде дибромида 2,4-дифторстирола с т. кип. 111—113° (10 *мм*); $n_D^{26,5}$ 1,5573; выход 5% (ср. выше).

ВЫВОДЫ

1. Впервые получен 2,4-дифторфениллитий из 2,4-дифторбромбензола и н. бутиллития при низких температурах.
2. Впервые получен 2,4-дифторстирол.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
19.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Brooks, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1295 (1944); G. Bachmann, L. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2022 (1947); M. Renoll, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1159 (1946).
2. L. Brooks, M. Nazzewski, Chem. Abstrs. 1947, 315.
3. G. Schiemann, R. Pillarsky, Ber. 62, 3035 (1929).
4. G. Kosolapoff, J. Duncan, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2419 (1955); P. Ruggi, E. Caspar, Helv. chim. acta 18, 1414 (1935).
5. E. Täuber, F. Walder, Ber. 30, 2901 (1897).
6. G. Schiemann, J. prakt. Chem. (2) 140, 97 (1934).
7. J. Minor, C. Vanderwerf, J. Organ. Chem. 17, 1425 (1952).
8. F. Kunkell, Ber. 40, 1703 (1907).
9. S. Chaikin, W. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 71, 122 (1949); H. Brown, B. Rao, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3164 (1955).
10. M. Prober, J. Amer. Chem. Soc. 75, 968 (1953).
11. W. Emerson, Chem. Rev. 45, 347 (1949); L. Brooks, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1295 (1944).
12. G. Bachmann, L. Lewis, Chem. Abstrs. 1952, 6669.
13. E. Ewans, E. Mabott, E. Turner, J. Chem. Soc. 1927, 1164.
14. G. Figner, F. Reed, D. Burkness, D. Fogt, R. Blough, J. Amer. Chem. Soc. 73, 145 (1951).
15. G. Figner, R. Oesterling, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2593 (1956).
16. H. Schoutissen, J. Amer. Chem. Soc. 55, 4531—4545 (1933).
17. M. Kharasch, C. Fuchs, J. Amer. Chem. Soc. 65, 504 (1943).
18. Органические реакции, сб. 2, ИЛ, М., 1950, стр. 215.
19. F. Swarts, Rec. trav. chim. 35, 154 (1915).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

М. М. НАДЬ, Т. В. ТАЛАЛАЕВА, Г. В. КАЗЕННИКОВА и К. А. КОЧЕШКОВ

ФТОРИРОВАННЫЕ СТИРОЛЫ

СООБЩЕНИЕ 2. 2,4-ДИФТОР-β-ФТОРСТИРОЛ и 2,4-ДИФТОР-β, β-ДИФТОРСТИРОЛ

В этой работе мы приводим синтез стиролов, фторированных как в боковой цепи, так и в ядре. Стиролы такого типа не описаны в литературе. Нами получены 2,4-дифтор-β-фторстирол и 2,4-дифтор-β, β-дифторстирол следующими методами (см. схему):

2,4-Дифтор-β-фторстирол мы получали, исходя из 2,4-дифтор-ω, ω-дифторацетофенона (VI). Этот кетон (VI) был получен двумя путями, применяя в качестве исходных соединений *m*-дифторбензол и 2,4-дифторбромбензол. *m*-Дифторбензол конденсировался с хлорангидридом уксусной кислоты действием хлористого алюминия, как это описано ранее *, образуя с выходом 80—90% 2,4-дифторацетофенон (II). Это соединение (II) бромировалось до 2,4-дифтор-ω, ω-дибромацетофенона (III) с выходом 90%. Фторирование кетона (III) действием фтористого калия в среде глицерина с образованием 2,4-дифтор-ω,ω-дифторацетофенона идет с выходом ~10%. Поэтому более удачным приемом оказалась конденсация дифторуксусной кислоты с 2,4-дифторфениллитием (V) при температуре ~—70°. Выход 2,4-дифтор-ω, ω-дифторацетофенона при этом достигал 50%. Конденсация хлорангидрида дифторуксусной кислоты с *m*-дифторбензолом в сероуглероде с хлористым алюминием проходит с выходом ~20%.

Далее 2,4-дифтор-ω, ω-дифторацетофенон (VI) восстанавливался натрийборгидридом, образуя с выходом 90% 2,4-дифторфенилдифторметилкарбинол (VII). Гидроксильная группа карбинола (VII) замещалась на

* См. Сообщение 1.

хлор при действии хлористого тионила в среде пиридина. Выход 2,4-дифтор-α,-хлор-β, β-дифторэтилбензола (VIII) ~80%. Действием цинковой пыли в ацетамиде на соединение (VIII) получен 2,4-дифтор-β-фторстирол (IX) с выходом 82%.

Синтез 2,4-дифтор-β, β-дифторстирола (XIII) проведен сходным образом. Конденсацией *m*-дифторбензола с хлорангидридом дифторхлоруксусной кислоты в сероуглероде при действии хлористого алюминия получен с выходом 22% 2,4-дифтор-ω,ω,ω-дифторхлорацетофенон (X). При конденсации дифторхлоруксусной кислоты с 2,4-дифторфениллитием (V) выход кетона (X) достигает 35—40%. Затем 2,4-дифтор-ω,ω,ω-дифторхлорацетофенон восстановлен боргидридом натрия с выходом 2,4-дифторфенилдифторхлорметилкарбинола (XI) 83,7%. Гидроксильная группа карбинола (XI) заменялась на хлор при действии хлористого тионила. Получен 2,4-дифтор-α, β-дихлор-β, β-дифторэтилбензол (XII) с выходом 55%. Действием цинковой пыли в среде ацетамида на этилбензол (XII) получен 2,4-дифтор-β, β-дифторстирол с выходом 40%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4-Дифторацетофенон и *m*-дифторбензол получены по методикам, описанным в первом сообщении. Дифторуксусная и дифторхлоруксусная кислоты выделены с выходом 70—80% из соответствующих натриевых солей.

Получение 2,4-дифтор-ω,ω-дибромацетофенона $C_6H_3F_2COCHBr_2$ (III)

Бромирование 2,4-дифторацетофенона проведено при перемешивании в приборе, защищенном от влаги воздуха. Взято 31,2 *г* (2 *мол*) 2,4-дифторацетофенона, и при энергичном перемешивании при 20° прибавлена первая порция брома (2 *мл*), когда окраска брома исчезла, охлаждали до —5°, и дальнейшее прибавление брома проведено при температуре —0°. Прибавление всего количества брома (64 *г*; 8 *мол*) занимало 1 час. 40 мин. Смесь перемешивалась еще 4 часа при комнатной температуре, оставлена стоять на ночь. Затем реакционная смесь обработана раствором бисульфита натрия, водой, высушена, перегнана. Выход 2,4-дифтор-ω,ω-дибромацетофенона 90,7% (59,6 *г*); т. кип. 104—105° (2 *мм*)

Найдено %: F 12,26; Br 51,09
$C_8H_4OBr_2F_2$. Вычислено %: F 12,11; Br 50,93

Получение 2,4-дифтор-ω, ω-дифторацетофенона $C_6H_3F_2COCHF_2$ (VI)

а) Конденсация дифторуксусной кислоты с 2,4-дифторфениллитием. В специальный реактор с мешалкой, термометром, капельной воронкой и трехходовым краном для соединения с азотом помещено 230 *мл* 0,9 *N* эфирного раствора н.бутиллития (7,4 *г*; 0,2 *мол*), и при сильном перемешивании раствор охлажден до —75°. При охлаждении до —75° прибавлено 38,6 *г* 2,4-дифторбромбензола (0,2 *мол*) в 20 *мл* эфира в течение 40 мин. при температуре от —72 до —67°. Получен слегка желтоватый прозрачный раствор 2,4-дифторфениллития и к нему при той же температуре в течение 40 мин. прилито 11,8 *г* (0,12 *мол*) дифторуксусной кислоты в 25 *мл* эфира. Смесь перемешивали 10 мин. при —70°, выливали в лед с соляной кислотой, эфирный слой отделяли, водный слой экстрагировали эфиром, эфирный раствор промывали, сушили, перегоняли. Получено 9,75 *г* (48,3%) 2,4-дифтор-ω, ω-дифторацетофенона (VI) с т. кип. 90,0—90,5° (25 *мм*); n_D^{20} 1,4694

Найдено %: F 39,71; 40,26
$C_8H_4F_4O$. Вычислено %: F 39,58

б) Фторирование 2,4-дифтор-ω, ω-дибромацетофенона фтористым калием. Реакция проведена в колбе с небольшим дефлегматором, капельной воронкой и капилляром, соединенным с сухим воздухом.

Осторожно растворено 51,8 *г* сухого фтористого калия в 170 *мл* сухого глицерина (вспенивание) в течение 30 мин. при 160°, вакуум снижен до 16 *мм*, и смесь нагрета еще 45 мин. при этой температуре. По каплям прибавлено 62,8 *г* (0,4 *мол*) 2,4-дифтор-ω, ω-дибромацетофенона (III) в течение 3 час.; отгоняющаяся жидкость собиралась [т. кип. 62—68° (16 *мм*)]. Затем вакуум понижен до 9—10 *мм*, а температура бани повышена до 185° и смесь нагрета еще 30 мин. Отогнавшееся вещество промыто 2%-ным раствором соды, водой, водный слой экстрагирован эфиром, высушен, перегнан. Получено 5,0 *г* 2,4-дифтор-ω, ω-дифторацетофенона (VI) с выходом ~10%; т. кип. 91—92° (25 *мм*); n_D^{20} 1,4694.

Получение 2,4-дифторфенилдифторметилкарбинола $C_6H_3F_2CHOHCHF_2$ (VII)

Растворено 1,6 *г* натрийборгидрида (по анализу 85%) в 7,8 *мл* воды и 0,7 *мл* 2*N* раствора едкого натра. К полученному раствору при энергичном перемешивании в течение 15 мин. по каплям прилит раствор 18,5 *г* (0,095 *мол*) 2,4-дифтор-ω, ω-дифторацетофенона (VI) в 20 *мл* метилового спирта. Температуре реакционной смеси не давали подниматься выше 50° (охлаждение). Затем перемешивали в течение 1 часа и температура снижалась до комнатной. Далее смесь вылита в 80 *мл* 10%-ного раствора едкого натра, экстрагирована эфиром, промыта холодной водой, высушена, перегнана. Получено 16,6 *г* (90,2%) 2,4-дифторфенилдифторметилкарбинола (VII) с т. кип. 105° (24 *мм*); n_D^{20} 1,4582

Найдено %: F 39,69; 38,66
$C_8H_6OF_4$. Вычислено %: F 39,18

Получение 2,4-дифтор-α-хлор-β,β-дифторэтилбензола $C_6H_3F_2CHClCHF_2$ (VIII)

Работа проведена в приборе с мешалкой, термометром, капельной воронкой и холодильником. 19,5 *г* (0,1 *мол*) 2,4-дифторфенилдифторметилкарбинола (VII) растворено в 15,8 *г* чистого пиридина (0,2 *мол*) и охлаждено при перемешивании до +2°. В течение 20 мин. прибавлено 23,8 *г* хлористого тионила (0,2 *мол*) при температуре не выше 25°. Далее поднимали температуру до 80° в течение 1 часа и при этой температуре нагревали еще 30 мин. Смесь охлаждена, вылита в 400 *мл* холодной воды, экстрагирована эфиром и отсосана через пористый стеклянный фильтр для разрушения эмульсии. Прозрачный эфирный раствор 3 раза промыт холодным 2%-ным раствором соды, 2 раза холодной водой, высушен, эфир отогнан, перегнан в вакууме. Получено 16,8 *г* (78,5%) 2,4-дифтор-α-хлор-β, β-дифторэтилбензола (VIII) с т. кип. 81—82° (25 *мм*); n_D^{20} 1,4606

Найдено %: F 35,11; 35,78; Cl 16,90; 16,43
Вычислено %: F 35,76; Cl 16,71

Получение 2,4-дифтор-β-фторстирола $C_6H_3F_2CH{=}CHF$ (IX)

В колбочку с обратным холодильником помещено 13,3 *г* (0,063 *мол*) 2,4-дифтор-α-хлор-β, β-дифторэтилбензола (VIII), 0,35 *г* порошка меди, 3,15 *г* цинковой пыли (полученной из хлористого цинка и магния) и 26 *г* ацетамида. Реакционная смесь осторожно нагрета на глицериновой бане. При температуре бани 85° начиналась энергичная реакция. Темпе-

ратуру поднимали в течение получаса до 120° и нагревали при этой температуре 30 мин., затем охлаждали до 40° и выливали в 400 *мл* холодной воды с 8 *мл* азотной кислоты. Экстрагировали эфиром, эфирный раствор промывали, высушивали, перегоняли. Получено 7,85 *г* (82,2%) 2,4-дифтор-β-фторстирола (IX) с т. кип. 65—67° (40 *мм*); n_D^{20} 1,4800

Найдено %: F 36,50; 36,42
$C_8H_5F_3$. Вычислено %: F 36,06

Получение 2,4-дифтор-ω,ω,ω-дифторхлорацетофенона $C_6H_3F_2COCClF_2$ (X)

а) Конденсация 2,4-дифторфениллития с дифторхлоруксусной кислотой. Реакция проведена в тех же условиях, что и с дифторуксусной кислотой (см. выше). Взято 230 *мл* 0,9 *N* эфирного раствора н. бутиллития (0,2 *мол*). 38,6 *г* 2,4-дифторбромбензола (0,2 *мол*) и 13,0 *г* дифторхлоруксусной кислоты (0,1 *мол*). По окончании прибавления перемешивали 30 мин. при —72°, разлагали, выливая в лед с соляной кислотой. После обычной обработки получено 9 *г* 2,4-дифтор-ω, ω,ω-дифторхлорацетофенона (X); выход 45%; т. кип. 98,0—99,5° (35 *мм*); n_D^{20} 1,4683

Найдено %: F 33,39; 33,77; Cl 15,73; 15,36
$C_8H_3OClF_4$. Вычислено %: F 33,56; Cl 15,66

б) Конденсация хлорангидрида дифторхлоруксусной кислоты с *m*-дифторбензолом. Реакция проведена при хорошем перемешивании, прибор защищен от влаги воздуха. В колбу налито 120 *мл* сухого сероуглерода, 37 *г* (0,32 *мол*) *m*-дифторбензола и 46,9 *г* треххлористого алюминия. Хлорангидрид дифторхлоруксусной кислоты (42 *г*; 0,28 *мл*) перегнан из ампулы прямо в реакционную смесь. Реакцию начинали при 18° и за 2 часа прибавляли половину хлорангидрида, поддерживая температуру от 13 до 18°. Оставшееся количество хлорангидрида прибавляли за 1,5 часа при 20°, перемешивали еще 1,5 часа при 20°. Разлагали, выливая в лед с соляной кислотой, экстрагировали эфиром водный слой. Эфирно-сероуглеродный раствор высушен, растворитель отогнан, дважды перегнан. Получено две фракции с т. кип. 64—65,5° (45 *мм*); 11,3 *г* и 94—96°(35 *мм*); 14,1 *г* (22,2%); n_D^{20} 1,4683. Последнее соединение по анализу на фтор и хлор близко к 2,4-дифтор-ω,ω,ω-дифторхлорацетофенону (X)

Найдено %: F 32,08; 32,34; Cl 15,5
$C_8H_3OClF_4$. Вычислено %: F 33,56; Cl 15,65

Получение 2,4-дифторфенилдифторхлорметилкарбинола $C_6H_3F_2CHOHCClF_2$ (XI)

Для реакции взято 12,2 *г* (0,054 *мол*) 2,4-дифтор-ω, ω, ω-дифторхлорацетофенона (X), растворено в 10 *мл* метанола и прилито в течение 15 мин. при энергичном перемешивании к раствору натрийборгидрида (1,02 *N*; 0,027 *мол* в 9 *мл* воды и 2 *мл* 2 *N* раствора едкого натра). Температура реакционной смеси самопроизвольно доходит до 60°; затем перемешивали еще 2 часа при комнатной температуре, разлагали (100 *мл* 10%-ного раствора едкого натра), экстрагировали эфиром, сушили, перегоняли. Получено 10,3 *г* (83,7%) 2,4-дифторфенилдифторхлорметилкарбинола с т. кип. 112—113,5° (35 *мм*); n_D^{20} 1,4642

Найдено %: F 33,52; 33,06; Cl 15,11; 15,44
$C_8H_5OF_2Cl$. Вычислено %: F 33,25; Cl 15,52

Получение 2,4-дифтор-α,β-дихлор-β,β-дифторэтилбензола $C_6H_3F_2CHClCClF_2$ (XII)

Реакция проведена обычным образом при действии хлористого тионила на карбинол (XI) в пиридине. Раствор 9 *г* карбинола в 7,1 *г* пиридина охлажден до 6° и в течение 10 мин. при хорошем перемешивании прибавлено 10,7 *г* хлористого тионила при температуре не выше 25°. Перемешивали 30 мин. при 25°, затем поднимали за полчаса температуру до 80° и перемешивали еще 30 мин. при 78—80°. Разлагали, прибавляя воду, экстрагировали эфиром, сушили, перегоняли. Получено 3,2 *г* 2,4-дифтор-α, β-дихлор-β, β-дифторэтилбензола с т. кип. 95—97° (35 *мм*), n_D^{20} 1,4589 и 3,6 *г* исходного карбинола (XI) с т. кип. 112° (35 *мм*); n_D^{20} 1,4628. Выход (XII) 57,7%

Найдено %: F 31,9; Cl 30,5
$C_8H_4Cl_2F_4$. Вычислено %: F 30,9; Cl 28,83

Получение 2-4-дифтор- β,β-дифторстирола $C_6H_3F_2CH = CF_2$ (XIII)

Для реакции взято 27,5 *г* (0,11 *мол*) тетрафтордихлорэтилбензола (XII), 50 *г* ацетамида и 1,3 *г* цинковой пыли, осторожно нагрето до 120—130° (температура бани) и при этой температуре выдержано 2,5 часа. Затем смесь охлаждена, вылита в воду с добавкой серной кислоты, экстрагирована эфиром, промыта, высушена и перегнана. Получено 7,5 *г* (38,2%) 2,4-дифтор-β, β-дифторстирола с т. кип. 62° (60 *мм*); n_D^{20} 1,4545

Найдено %: F 43,18; 42,86
$C_8H_4F_4$. Вычислено %: F 43,00

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика конденсации 2,4-дифторфениллития при низких температурах с дифторуксусной кислотой и дифторхлоруксусной кислотой, что приводит к ацетофенонам, содержащим фтор в ядре и в боковой цепи.
2. Впервые получены 2,4-дифтор-β-фторстирол и 2,4-дифтор-β,β-дифторстирол.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
19.IV.1957

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

Б. М. МИХАЙЛОВ и А. В. БАЖЕНОВА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 29*. ЦИКЛОГЕКСИЛБОРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Из борорганических соединений алициклического ряда известен только трициклогексилбор, полученный Краузе и Поллаком действием циклогексилмагнийгалогенида на фтористый бор [1]. Синтез некоторых представителей этого ряда осуществлен нами из диизобутилового эфира циклогексилборной кислоты (I), полученного действием циклогексилмагнийхлорида на метилборат по схеме:

$$C_6H_{11}MgCl + B(OCH_3)_3 \rightarrow [C_6H_{11}B(OCH_3)_2 \rightarrow C_6H_{11}B(OH)_2] \xrightarrow{i\text{-}C_4H_9OH} C_6H_{11}B(OC_4H_9\text{-}i)_2 \quad (I)$$

Из изобутилового эфира борной кислоты эфир (I) получается с худшим выходом.

Изобутиловый эфир циклогексилборной кислоты при действии равномолекулярного количества пятихлористого фосфора гладко превращается, подобно эфирам арил-[2] и алкилборных кислот [3], в изобутиловый эфир циклогексилхлорборной кислоты, согласно следующему уравнению:

$$C_6H_{11}B(OC_4H_9\text{-}i)_2 + PCl_5 = \underset{(II)}{C_6H_{11}B\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OC_4H_9\text{-}i\end{matrix}} + POCl_3 + C_4H_9Cl$$

При действии 1 *мол* воды на 2 *мол* эфира циклогексилхлорборной кислоты получается смесь ангидрида циклогексилборной кислоты (III) и ее изобутилового эфира. Механизм этой реакции, выражаемой уравнением

$$2C_6H_{11}B\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OC_4H_9\text{-}i\end{matrix} + H_2O = \underset{(III)}{C_5H_{11}B = O} + C_6H_{11}B(OC_4H_9\text{-}i)_2$$

остается пока неясным.

Ангидрид циклогексилборной кислоты не имеет резкой температуры плавления и очень легко окисляется на воздухе; он растворяется в кипящей воде с образованием циклогексилборной кислоты, которая перегоняется с водяным паром и выделяется из охлажденного конденсата в виде блестящих пластинок

$$C_6H_{11}BO + H_2O = C_6H_{11}B(OH)_2 \qquad (IV)$$

---

* Сообщение 26 см. Изв. АН СССР, отд. хим. н. 1958, 891; Сообщение 27 см. Докл. АН СССР 121, 656 (1958); Сообщение 28 см. Докл. АН СССР 123, 479 (1958).

Кислота во влажном состоянии устойчива по отношению к атмосферному кислороду, но в сухом виде окисляется на воздухе.

Изобутиловый эфир циклогексилхлорборной кислоты, подобно хлорэфирам ароматического ряда [4], реагирует с диэтиламином с образованием изобутилового эфира циклогексилдиэтиламиноборной кислоты (V)

$$C_6H_{11}B\begin{matrix}Cl\\ OC_4H_9\text{-}i\end{matrix} + 2NH(C_2H_5)_2 = \underset{(V)}{C_6H_{11}B\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\ OC_4H_9\text{-}i\end{matrix}} + NH_2(C_2H_5)_2Cl$$

При действии 2 *мол* пятихлористого фосфора эфир циклогексилборной кислоты превращается в циклогексилбордихлорид (VI), согласно следующему уравнению:

$$C_6H_{11}B(OC_4H_9\text{-}i)_2 + 2PCl_5 = C_6H_{11}BCl_2 + 2POCl_3 + 2C_4H_9Cl \quad (VI)$$

Циклогексилбордихлорид при стоянии мутнеет и при хранении сравнительно быстро осмоляется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфере азота.

Диизобутиловый эфир циклогексилборной кислоты (I). К 52 *г* (0,5 *мол*) триметилбората, разбавленным 100 *мл* эфира, при охлаждении до 70° прибавлялся в течение 5 час. эфирный раствор циклогексилмагнийхлорида, приготовленный из 59 *г* (0,5 *мол*) хлористого циклогексила, 13,2 *г* магния и 300 *мл* эфира. По окончании прибавления смесь размешивалась при низкой температуре 4 часа и оставлялась на ночь. На другой день реакционная масса разлагалась смесью 300 *мл* воды с 30 *мл* концентрированной серной кислоты. Эфирный слой отделялся, и отгонялся растворитель. К остатку добавлялось 140 *г* изобутилового спирта, и затем отгонялась азеотропная смесь изобутилового спирта с водой и изобутиловый спирт. Остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 53 *г* диизобутилового эфира циклогексилборной кислоты с т. кип. 119—123° (9 *мм*); выход 44% от теорет. После повторной перегонки эфир имел. т. кип. 124—125° (13 *мм*); d_4^{20} 0,8710; n_D^{20} 1,4383

Найдено %: С 70,25; Н 12,18; В 4,47
$C_{14}H_{29}BO_2$. Вычислено %: С 70,00; Н 12,16; В 4,50

Изобутиловый эфир циклогексилхлорборной кислоты (II). К 61,7 *г* (0,26 *мол*) диизобутилового эфира циклогексилборной кислоты, помещенным в колбу Кляйзена, прибавлялось порциями при постоянном энергичном встряхивании 62 *г* (0,3 *мол*) мелкорастертого пятихлористого фосфора. По окончании реакции, идущей с саморазогреванием, отгонялся в вакууме хлористый изобутил и хлорокись фосфора (их улавливали в приемник, охлаждаемый твердой двуокисью углерода), и остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 38,5 *г* (74% от теорет.) изобутилового эфира циклогексилхлорборной кислоты в виде бесцветной жидкости с т. кип. 103—104° (12 *мм*); d_4^{20} 0,951; n_D^{20} 1, 4475

Найдено %: С 59,32; Н 10,07; В 5,36; Cl 17,67
$C_{10}H_{20}BOCl$. Вычислено %: С 59,28; Н 9,95; В 5,34; Cl 17,50

В опыте получено 26,1 *г* хлористого изобутила и 42, 8 *г* хлорокиси фосфора.

Ангидрид циклогексилборной кислоты (III). К раствору 11,5 *г* (0,056 *мол*) изобутилового эфира циклогексилхлорборной кислоты в 30 *мл* эфира при перемешивании прикапывалась в течение часа смесь 0,5 *мл* (0,028 *мол*) воды, 5 *мл* абсолютного ацетона и 10 *мл* абсолютного эфира. По

окончании прибавления смесь перемешивалась при комнатной температуре 30 мин., эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 6,7 *г* диизобутилового эфира циклогексилборной кислоты с т. кип. 110—116° (8 *мм*)

Найдено %: B 4,77
$C_{14}H_{29}BO_2$. Вычислено %: B 4,50

Кроме того, получено 3,1 *г* ангидрида циклогексилборной кислоты с т. кип. 192—197° (7 *мм*). Выход веществ почти количественный.

Ангидрид циклогексилборной кислоты застывает в приемнике; он очень энергично окисляется на воздухе. Ангидрид после двукратной перегонки плавится при 60—76° (в заплавленном капилляре под азотом)

Найдено %: C 65,53; H 10,26; B 9,72
$C_6H_{11}BO$. Вычислено %: C 65,52; H 10,08; B 9,84

Циклогексилборная кислота (IV). 2 *г* ангидрида циклогексилборной кислоты растворялось при кипячении в воде, освобожденной от кислорода, и кислота и часть воды отгонялись в приемник, охлаждаемый снегом. Из конденсата выделялись кристаллы кислоты в виде блестящих бесцветных пластинок. Кислота отфильтровывалась и сушилась в вакууме до постоянной убыли в весе, равной 2 *мг* за 10 мин. Получено 1,35 *г* циклогексилборной кислоты (67% от теорет.). Влажная циклогексилборная кислота устойчива на воздухе; сухая очень энергично окисляется. Кислота в запаянном капилляре под азотом плавится при 125—160° (с разложением)

Найдено %: B 8,55
$C_6H_{13}BO_2$. Вычислено %: B 8,45

Изобутиловый эфир циклогексилдиэтиламиноборной кислоты (V). К охлажденному до —30° (в бане) раствору 9,9 *г* (0,049 *мол*) изобутилового эфира циклогексилхлорборной кислоты в 20 *мл* абсолютного эфира при перемешивании медленно прикапывались 7,5 *г* (0,1 *мол*) диэтиламина, разбавленного 10 *мл* абсолютного эфира. Реакция сопровождалась выделением осадка и белого дыма. По окончании прибавления смесь размешивалась 1 час при комнатной температуре. Затем осадок отфильтровывался и промывался эфиром. Получено 5,5 *г* хлоргидрата диэтиламина с т. пл. 223—225° [т. пл. $NH(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ 225—226°]. Выход почти количественный. Из эфирного раствора отгонялся растворитель, и остаток перегонялся в вакууме. Получено 7,5 *г* (64% от теорет.) изобутилового эфира циклогексилдиэтиламиноборной кислоты с т. кип. 121—125° (9 *мм*) в виде бесцветной, быстро мутнеющей жидкости. После повторной перегонки эфир имел т. кип. 117,5—118° (7 *мм*); d_4^{20} 0,8750; n_D^{20} 1,4500

Найдено %: C 70,17; H 12,58; B 4,58; N 5,33
$C_{14}H_{30}BNO$. Вычислено %: C 70,28; H 12,56; B 4,53; N 5,85

Циклогексилбордихлорид (VI). 21 *г* (0,087 *мол*) изобутилового эфира циклогексилборной кислоты помещалось в колбу Кляйзена, отводная трубка которой была соединена с холодильником, а основное горло соединено при помощи широкой каучуковой трубки с круглодонной колбой, содержащей 37 *г* (0,18 *мол*) пятихлористого фосфора. Последний порциями присыпался к эфиру, причем прибавление первого эквивалента хлорида сопровождалось разогреванием. По прекращении разогревания добавлялся оставшийся PCl_5, и реакционная смесь нагревалась до полного растворения осадка при непрерывной отгонке хлористого изобутила и хлорокиси фосфора. По окончании реакции оставшиеся в колбе хлористый изобутил и хлорокись фосфора отгонялись в вакууме и улавливались в приемнике, охлаждаемом твердой углекислотой. Остаток фракционированно перегонялся. Получено 6 *г* циклогексилбордихлорида с т. кип. 90—93° (60 *мм*); выход 42%. Вещество при стоянии мутнеет. После дополнительной фрак-

ционировки вещество имело т. кип. 83—83,5° (55 *мм*); d_4^{20} 1,1070, n_D^{20} 1,4710

Найдено %: C 43,67; H 6,63; B 6,26; Cl 43,00
$C_6H_{11}BCl_2$. Вычислено %: C 43,70; H 6,72; B 6,56; Cl 43,01

В опыте получено 13,5 *г* (81,7%) хлористого изобутила и 21,2 *г* (79, 7%) хлорокиси фосфора.

ВЫВОДЫ

1. Действием циклогексилмагнийхлорида на триметилборат получен эфир циклогексилборной кислоты.
2. При взаимодействии эквимолекулярных количеств изобутилового эфира циклогексилборной кислоты и пятихлористого фосфора образуется эфир циклогексилхлорборной кислоты.
3. При действии двух молей пятихлористого фосфора на эфир циклогексилборной кислоты образуется циклогексилбордихлорид.
4. При действии одного моля воды на два моля эфира циклогексилхлорборной кислоты образуется эфир циклогексилборной кислоты и ангидрид циклогексилборной кислоты.
5. Действием воды на ангидрид циклогексилборной кислоты получена соответствующая кислота.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Krause, H. Polack, Ber. 61, 274 (1928).
2. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 376.
3. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 508.
4. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 646.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. К. КОЗМИНСКАЯ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 30. БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПИРИДИНОВОГО РЯДА

Из борорганических соединений, содержащих гетероциклические радикалы, известны лишь α-тиофенборная и α-фурилборная кислоты, синтезированные действием реактивов Гриньяра на метилборат [1]. С целью получения борорганических соединений пиридинового ряда нами было изучено действие α-пиридиллития и α-пиколиллития на триизобутиловый эфир борной кислоты. Аналогичная реакция между фениллитием и триизобутилборатом приводит к образованию литиевой соли фенилтриизобутоксиборениевой кислоты, которая при действии соляной кислоты превращается в фенилборную кислоту [2].

При взаимодействии α-пиридиллития или α-пиколиллития и триизобутилбората с хорошим выходом образуются соответственно литиевые соли α-пиридил- и α-пиколилтриизобутоксиборениевых кислот (I). Однако действие соляной кислоты на эти комплексные соли не приводит к получению α-пиридилборной или α-пиколилборной кислот. В результате образуются борная кислота и пиридин или α-пиколин. Та же картина наблюдается при действии газообразного хлористого водорода на соли (I). Очевидно, образующиеся из солей (I) кислоты (II) или (III) распадаются не с отрывом алкоксильного радикала, а α-пиридильного или α-пиколильного радикалов

$$B(OC_4H_9\text{-}i)_3 + RLi \rightarrow [RB(OC_4H_9\text{-}i)_3]^- Li^+ \ \text{(I)}, \quad \text{где } R = \text{2-пиридил}—; \ \text{2-пиридил}—CH_2—$$

$$\text{(I)} \xrightarrow{HCl\cdot aq} [RB(OC_4H_9\text{-}i)_3]^- H_3O^+ \ \text{(II)}; \qquad \text{(I)} \xrightarrow{HCl} [RB(OC_4H_9\text{-}i)_3]^- H^+ \ \text{(III)}$$

$$\text{(II), (III)} \rightarrow RH + B(OC_4H_9\text{-}i)_3$$

Пример аналогичного расщепления комплексного аниона борениевой кислоты наблюдался одним из нас при действии хлористого водорода на литиевые соли триарилалкоксиборениевых кислот [3], а также при реакции литиевой соли дифенилдиизобутоксиборениевой кислоты с соляной кислотой [2].

С целью избежать образования промежуточной борениевой кислоты (II) или (III) мы подвергли литиевую соль α-пиколилтриизобутоксибо

рениевой кислоты термическому разложению. При нагревании соли в вакууме при 250—390° соль распадается на α-пиколин и триизобутилборат, с выходами того и другого ~60%.

При действии воды на литиевую соль α-пиридилтриизобутоксибореиевой кислоты при комнатной температуре происходит омыление бутоксильных групп с почти количественным переходом в соль α-пиридилборениевой кислоты (IV)

$$\left[C_5H_4N\text{—}B(OC_4H_9\text{-}i)_3 \right] Li \xrightarrow{H_2O} \left[C_5H_4N\text{—}B(OH)_3 \right] Li + i\text{-}C_4H_9OH$$

(IV)

Аналогичное превращение при действии воды претерпевает литиевая соль α-пиколилтриизобутоксиборениевой кислоты, превращающаяся при этом в соль α-пиколилборениевой кислоты.

При кипячении литиевой соли α-пиридилборениевой кислоты с изобутиловым спиртом происходит этерификация гидроксильных групп в комплексном анионе с образованием соли α-пиридилтриизобутоксиборениевой кислоты.

При действии на литиевую соль α-пиридилтриизобутоксиборениевой кислоты пятихлористого фосфора получается в незначительном количестве изобутиловый эфир α-пиридилхлорборной кислоты (V)

$$\left[C_5H_4N\text{—}B(OC_4H_9\text{-}i)_3 \right] Li \xrightarrow{PCl_5} C_5H_4N\text{—}B(Cl)(OC_4H_9\text{-}i)$$

(V)

При взаимодействии α-пиколиллития и изобутилового эфира фенилборной кислоты образуется литиевая соль фенил-α-пиколилдиизобутоксиборениевой кислоты (VI)

$$C_6H_5B(OC_4H_9\text{-}i)_2 + C_5H_4N\text{—}CH_2Li \rightarrow \left[C_5H_4N\text{—}CH_2\text{—}B(C_6H_5)(OC_4H_9\text{-}i)_2 \right] Li$$

(VI)

Соль (VI) при действии соляной кислотой или хлористого водорода превращается в фенилборную кислоту и пиколин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфере азота.

Литиевая соль α-пиридилтриизобутоксиборениевой кислоты (I) R = $= C_5H_4N$. К эфирному раствору (180 *мл*) α-пиридиллития, приготовленному из 16 *г* α-бромпиридина и бутиллития, прибавлялись при —40° в течение получаса 23 *г* триизобутилбората, разбавленного 50 *мл* абсолютного эфира. Реакционная смесь перемешивалась в течение 4 час. при той же температуре и оставлялась на ночь. Выделившийся бесцветный порошкообразный осадок отфильтровывался и промывался абсолютным эфиром; вес — 29,5 *г* (93,3% от теорет.)

Найдено %: Li 2,25; B 3,20; N 4,25

$C_{17}H_{31}O_3NLiB$. Вычислено %: Li 2,19; B 3,45; N 4,43

Литиевая соль α-пиридилборениевой кислоты (IV). 18 *г* литиевой соли α-пиридилтриизобутоксиборениевой кислоты встряхивались в течение 20 мин. при комнатной температуре с 50 *мл* воды. Происходило расслаивание реакционной смеси. Из верхнего слоя, содержавшего осадок, было отфильтровано 5,24 *г* вещества. Фильтрат представлял собой изобута-

нол. В результате частичного упаривания в вакууме нижнего водного слоя было дополнительно выделено 2,37 *г* осадка. Выход литиевой соли α-пиридилборениевой кислоты равен 7,6 *г*, что составляет 94,7% от теорет.

Найдено %: Li 4,51; B 7,28

$[C_5H_4N{-}B(OH)_3]Li$. Вычислено %: Li 4,72; B 7,37

Этерификация литиевой соли α-пиридилборениевой кислоты. 1,9 *г* соли α-пиридилборениевой кислоты, полученной в предыдущем опыте, кипятились в течение 12 час. с избытком изобутилового спирта. Осадок отфильтровывался и промывался эфиром; вес 3,6 *г*, что составляет 89,4% от теорет. выхода литиевой соли α-пиридилтриизобутоксиборениевой кислоты

Найдено %: Li 2,46; B 3,42

$[C_5H_4N{-}B(OC_4H_9\text{-}i)_3]Li$. Вычислено %: Li 2,20; B 3,45

Действие соляной кислоты на α-пиридилтриизобутоксибореннат лития. 2,1 *г* литиевой соли α-пиридилтриизобутоксиборениевой кислоты обрабатывались разбавленной соляной кислотой. Через полчаса реакционная смесь подщелачивалась. Прозрачный водный раствор экстрагировался эфиром; эфирная вытяжка концентрировалась до небольшого объема и к остатку прибавлялся избыток йодистого метила. После удаления остатков эфира и избытка йодистого метила получено 1,15 *г* йодметилата пиридина (78,7% от теорет.). После кристаллизации из этанола вещество плавилось при 118—119° и не давало депрессии температуры плавления с образцом йодметилата пиридина.

Водный слой, оставшийся после экстрагирования эфиром, концентрировался до небольшого объема, и остаток этерифицировался изобутанолом. После отгонки избытка изобутанола и воды остаток перегонялся в вакууме. Получен триизобутилборат с т. кип. 98—100° (15 *мм*). Вещество азота не содержит.

Действие пятихлористого фосфора на литиевую соль α-пиридилтриизобутоксиборениевой кислоты. К коллоидальному раствору 10 *г* литиевой соли α-пиридилтриизобутоксиборениевой кислоты в 100 *мл* бензола небольшими порциями прибавлялся тонкоизмельченный пятихлористый фосфор (6,6 *г*). Наблюдалось разогревание. По окончании прибавления пятихлористого фосфора реакционная смесь кипятилась в течение 3 час. Остывшая реакционная смесь отфильтровывалась от осадка, и бензол отгонялся досуха. Остаток представлял собой густую маслообразную массу, весьма трудно поддающуюся очистке. После многократных экстракций при помощи петролейного и диэтилового эфира было выделено небольшое количество осадка (0,24 *г*), по анализу представлявшего собой изобутиловый эфир α-пиридилхлорборной кислоты

Найдено %: Cl 17,75; B 5,25; C_5H_5N 39,80
$C_9H_{13}NBClO$. Вычислено %: Cl 17,95; B 5,47; C_5H_5N 39,67

α-Пиридильные радикалы определялись по методу Виттига [4].

Литиевая соль α-пиколилтриизобутоксиборениевой кислоты (I) $R = C_6H_6N$. К охлажденному до —45° эфирному раствору α-пиколиллития, полученному путем металлирования 0,052 *мол* α-пиколина при помощи фениллития, в течение 20 мин. прибавлялись 0,5 *мол* триизобутилбората, разбавленных 25 *мл* абсолютного эфира. Затем температура понижалась до —70° и перемешивание при этой температуре продолжалось 5 час. На сле-

дующий день объемистый светлый осадок отфильтровывался и промывался эфиром. Получено 13,1 *г* (97,0%) белого порошка, быстро желтеющего и мокнущего на воздухе. Вещество легко растворимо в воде, трудно — в этаноле, в ацетоне заметно не растворяется

Найдено %: Li 2,22; B 3,34
$C_{18}H_{33}O_3NBLi$. Вычислено %: Li 2,10; B 3,25

Действие хлористого водорода на литиевую соль α-пиколилтриизобутоксиборениевой кислоты. Непрофильтрованная реакционная смесь, полученная, как описано в предыдущем опыте, из 0,1 *мол* α-пиколина и 0,1 *мол* триизобутилбората, насыщалась сухим хлористым водородом. После отделения осадка от фильтрата отгонялся эфир, и остаток перегонялся в вакууме. Было получено 18,9 *г* триизобутилбората с т. кип. 102—103° (18 *мм*), что составляет ~85% от теорет. Не растворившийся в эфире осадок представлял собой смесь галоидных солей лития и солянокислой соли α-пиколина, которой по титрованию получено 98% от теоретического количества.

Действие воды на литиевую соль α-пиколилтриизобутоксиборениевой кислоты. 7,3 *г* литиевой соли α-пиколилтриизобутоксиборениевой кислоты встряхивалось в течение 15 мин. при комнатной температуре с 15 *мл* воды. Наблюдалось небольшое разогревание реакционной смеси и образование двух слоев. Верхний слой представлял собой изобутанол (т. кип. 107—109°). Из водного слоя при стоянии выпал осадок в количестве 2,5 *г*, представляющий собой литиевую соль α-пиколилборениевой кислоты. Выход равен 51,5% от теорет.

Найдено %: Li 4,62
$C_6H_9O_3NBLi$. Вычислено %: Li 4,32

Термическое разложение литиевой соли α-пиколилтриизобутоксиборениевой кислоты. 25 *г* литиевой соли α-пиколилтриизобутоксиборениевой кислоты перемешивались с песком и нагревались (температура бани 250—390°) в вакууме 42—55 *мм*. В течение часа отогналось 19,7 *г* жидкости, кипящей при 68—158° в указанном выше вакууме. При фракционированной перегонке получено 4 *г* α-пиколина (т. кип. 122—127°) и 11,9 *г* вещества с т. кип. 114—115° (30 *мм*), оказавшегося триизобутилборатом

Найдено %: C 62,15; H 11,83; B 4,74
$B(OC_4H_9)_3$. Вычислено %: C 62,61; H 11,81; B 4,70

Литиевая соль α-пиколилфенилдиизобутоксиборениевой кислоты (VI). К эфирному раствору 0,05 *мол* α-пиколиллития (75 *мл*), охлажденному до —50° в течение 40 мин., прибавлялось 0,05 *мол* изобутилового эфира фенилборной кислоты, разбавленного 25 *мл* абсолютного эфира. Реакционная смесь интенсивно перемешивалась, и температура ее понижалась до —70°. По окончании прибавления реакционная смесь перемешивалась еще 7 час. при той же температуре и оставлялась на ночь. Отфильтрованный и промытый эфиром осадок весил 6,2 *г*, что составляет 37,4% от теорет. выхода литиевой соли α-пиколилфенилдиизобутоксиборениевой кислоты. Осадок представляет собой порошкообразное вещество желтоватого цвета, обладающее запахом α-пиколина, плохо растворимое в эфире

Найдено %: Li 2,08; B 2,98
$C_{20}H_{29}O_2NBLi$. Вычислено %: Li 2,08; B 3,24

ВЫВОДЫ

1. При действии α-пиридиллития или α-пиколиллития на триизобутилборат получаются соответственно литиевые соли α-пиридилтриизобутоксиборениевой и α-пиколилтризобутоксиборениевой кислот.

2. При действии соляной кислоты или хлористого водорода на полученные соли образуются соответственно пиридин или α-пиколин и борная кислота или ее эфиры.

3. При действии воды на соли α-пиридил- и α-пиколилтриизобутоксиборениевых кислот происходит омыление изобутоксильных эфирных групп и образование солей соответственно α-пиридил- и α- пиколилборениевых кислот.

4. При кипячении солей α-пиридил- или α-пиколилборениевых кислот со спиртом происходит этерификация гидроксильных групп в комплексном анионе с образованием соответственно солей α-пиридил или α-пиколилтриизобутоксиборениевых кислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Johnson, M. Campen, O. Grummit, J. Amer. Chem. Soc. 60, 111 (1938).
2. Б. М. Михайлов и П. М. Аронович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 322.
3. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, Докл. АН СССР 109, 94 (1956).
4. G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 563, 110 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

В. Ф. МИРОНОВ и Н. А. ПОГОНКИНА

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТИОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ К АЛКЕНИЛТРИАЛКИЛСИЛАНАМ И СИНТЕЗ КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИХ МЕРКАПТАНОВ

В предыдущей работе [1] мы сообщали о синтезе α- и γ-кремнеорганических меркаптанов путем действия гриньяровых реагентов на соответствующие кремнеорганические роданиды

$$R_3Si\,(CH_2)_n\,SCN + RMgX \xrightarrow{H_2O} R_3Si\,(CH_2)_n\,SH.$$

Но получение этим методом γ-кремнемеркаптанов ($n = 3$) приводит к недостаточно чистым продуктам, образующимся, кроме того, с низкими выходами. Марвел и Крипс [2] получили кремнеорганические димеркаптаны путем омыления продуктов присоединения тиоуксусной кислоты к диаллилдиметилсилану и 1,2-диаллилтетраметилдисилоксану

$$(CH_3)_2\,Si\,(C_3H_5)_2 \xrightarrow{2HSCOCH_3} (CH_3)_2Si\,(CH_2CH_2CH_2SCOCH_3)_2 \xrightarrow[NaOH]{H_2O} (CH_3)_2\,Si\,(CH_2CH_2CH_2SH)_2$$

Строение полученных таким образом кремнеорганических тиоацетатов и меркаптанов авторами не доказывалось, но принималось, что тиоуксусная кислота присоединяется к диаллилсиланам вопреки правилу Марковникова.

В настоящей работе мы обнаружили, что тиоуксусная кислота может легко присоединяться не только к упомянутым диаллилсиланам, но и к разнообразнейшим другим непредельным кремнеуглеводородам, с α- β- и γ-положением двойной связи. Прибавление 1,1 *мол* тиоуксусной кислоты к смеси триметилвинилсилана и γ-бутенилтриметилсилана, взятых по 1,1 *мол*, позволило оценить относительную реакционную способность этих алкенилсиланов. Оказалось, что γ-бутенилтриметилсилан примерно в полтора раза более реакционноспособен в данной реакции, чем триметилвинилсилан. В подобных же опытах мы установили, что в гомологическом ряду $(CH_3)_3Si(CH_2)_nCH = CH_2$ тиоуксусная кислота наиболее энергично присоединяется к аллилтриметилсилану, хотя последний совсем незначительно превосходит по своей реакционноспособности γ-бутенилтриметилсилан. Подобные же закономерности, но значительно более резко выраженные, были обнаружены [3] при присоединении родана к алкенилсиланам упомянутого гомологического ряда.

С целью синтеза кремнемеркаптанов полученные разнообразные кремнеорганические тиоацетаты подвергались щелочному омылению. Оказалось, что кремнетиоацетаты, полученные из винил-, аллил-, γ-бутенил и других алкенилтриалкилсиланов, легко омыляются до кремнемеркаптанов, которые с высокими выходами цианэтилируются акрилонитрилом. Продукты цианэтилирования являются стабильными, весьма чистыми соединениями (выкипают из колбы менее чем в одном градусе), что позволило их использовать для доказательства строения полученных

кремнемеркаптанов. Порядок присоединения тиоуксусной кислоты к $(CH_3)_3SiCH = CH_2$ был доказан синтезом α-тиолэтилтриметилсилана из соответствующего кремнероданида. Продукт цианэтилирования этого кремнемеркаптана ничего не имел общего ни по константам, ни по инфракрасным спектрам* с аналогичным веществом, полученным из триметилвинилсилана (см. схему 1)

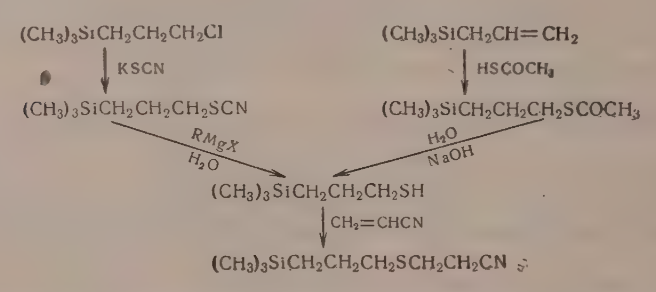
Схема 1

$(CH_3)_3SiCHClCH_3$
↓ NaSCN
$(CH_3)_3SiCH(SCN)CH_3$
↓ n-C_3H_7MgBr
$(CH_3)_3SiCH(SH)CH_3$
↓ $CH_2{=}CHCN$
$(CH_3)_3SiCHSCH_2CH_2CN$
|
CH_3

$(CH_3)_3SiCH = CH_2$
↓ $HSCOCH_3$
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2SCOCH_3$
↓ NaOH
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2SH$
↓ CH = CHCN
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2SCH_5CH_2CN$

Аналогичным путем было установлено, что к триметилаллилсилану тиоуксусная кислота присоединяется вопреки правилу Марковникова (см. схему 2)

Схема 2



Константы и инфракрасные спектры для продуктов цианэтилирования кремнемеркаптанов, полученных как по левой, так и по правой части схемы 2, оказались совершенно идентичными. Что касается порядка присоединения $HSCOCH_3$ к γ-бутенилтриалкилсиланам, то в свете вышеизложенного мы считаем, что оно также проходит вопреки правилу, т. е. гидролиз полученных тиоацетатов приводит к δ-кремнемеркаптанам

$$R_3SiCH_2CH_2CH = CH_2 \xrightarrow{HSCOCH_3} R_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2SCOCH_3 \xrightarrow{H_2O} R_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2SH.$$

Попытки оценить относительную реакционную способность полученных нами кремнемеркаптанов гомологического ряда $R_3Si(CH_2)_nSH$, где $n = 1, 2, 3$ и 4, в их реакции с акрилонитрилом не увенчались успехом, так как эти кремнемеркаптаны без исключения чрезвычайно быстро и энергично реагируют с акрилонитрилом. Так же легко, как и тиоуксусная кислота к аллилтриметилсилану, присоединяется этилмеркаптан. Для того чтобы доказать порядок его присоединения, мы синтезировали γ-(триметилсилил)пропилэтилсульфид. Сравнение инфракрасных спектров

* Инфракрасные спектры были сняты и интерпретированы Б. В. Лопатиным за что приносим ему большую благодарность.

этого γ-кремнесульфида с кремнесульфидом, полученным из $(CH_3)_3SiC_3H_5$ и этилмеркаптана, показало их полную идентичность

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl + NaSC_2H_5 \searrow$$
$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SC_2H_5$$
$$(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2 + HSC_2H_5 \nearrow$$

Напротив, кремнесульфид, полученный при омылении продукта присоединения диметилдитиофосфорной кислоты к триметилаллилсилану, оказался иным (инфракрасные спектры). Этот результат подтверждает наше предположение [4], что диалкилдитиофосфорные кислоты, аналогично HBr, присоединяются к триалкилаллилсиланам по правилу Марковникова

$$(CH_3)_3SiC_3H_5 + HSSP(OR)_2 \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HS\overset{\displaystyle S}{\overset{\|}{P}}(OR)_2 \xrightarrow{NaOH} (CH_3)_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HSC_2H_5$$

Мы также обнаружили, что триалкилаллилсиланы при нагревании с элементарной серой легко образуют неразделимую смесь полисульфидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аллилдиметилэтилсилан $CH_2=CHCH_2Si(CH_3)_2C_2H_5$. Смесь, состоящая из 123 *г* диметилэтилхлорсилана и 218 *г* йодистого аллила, была прилита в течение 6 час. к 48 *г* магния, энергично перемешиваемых в 0,5 *л* эфира. Далее эфир отогнан и нагревание остатка на кипящей водяной бане продолжалось 5 час. После разложения водой и обычной обработки получено 27 *г* аллилдиметилэтилсилана с т. кип. 110—116°; выход 21%.

В аналогичных условиях был получен n-$C_3H_7(CH_3)_2SiC_3H_5$ (см. таблицу).

γ-(Триметилсилил)пропилтиоацетат $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2S\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$. Смешаны 23 *г* триметилаллилсилана и 16 *г* тиоуксусной кислоты. Через несколько минут наблюдалось разогревание до 80°. На следующий день перегонкой под вакуумом выделено 30 *г* $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SCOCH_3$ с т. кип. 92° (12 *мм*); выход — 78,5%.

Присоединение тиоуксусной кислоты к ряду других алкенилсиланов проводилось аналогичным образом. В случае, если при смешении реагентов разогревания не наступило, то смесь подогревалась в течение 5—10 час. при 50—70°, после чего разгонялась.

Взаимодействие смеси триметилвинилсилана и γ-бутенилтриметилсилана с тиоуксусной кислотой. К смеси из 1,1 *мол* (11 *г*) триметилвинилсилана и 1,1 *мол* (14,1 *г*) γ-бутенилтриметилсилана добавлялось 1,1 *мол* тиоуксусной кислоты. После стояния в течение двух суток смесь была разогнана на ректификационной колонке. Получено обратно 6,9 *г* непрореагировавшего γ-бутенилтриметилсилана и 7,6 *г* триметилвинилсилана. В реакцию вошло 31% (3,4 *г*) $(CH_3)_3SiCH=CH_2$ и 51,4% (7,2 *г*) $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH=$ $=CH_3$.

α-Тиоцианэтилтриметилсилан [1] $(CH_3)_3SiCH(SCN)CH_3$. В однолитровую колбу было помещено 70 *г* KSCN, 97,5 *г* $(CH_3)_3Si\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCl$ и 400 *мл* этилового спирта. Кипячение содержимого колбы продолжалось 45 час. Далее соль отфильтрована, а от фильтрата отогнан спирт. Жидкий остаток промыт водой, высушен $CaCl_2$ и разогнан. Получено 40 *г*

№ по пор.	Формула соединения	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено [7]
1	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2CH=CH_2$	116 (760)	1,4219	0,7423	43,75	43,76
2	$C_3H_7(CH_3)_2SiCH_2CH=CH_2$	137 (760)	1,4271	—	—	—
3	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2SCOCH_3$	82—84 (6)	1,4660	0,9308	52,46	52,73
4*	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SCOCH_3$	92 (12)	1,4655	0,9198	57,31	57,36
5	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2SCOCH_3$	99 (8)	1,4706	0,9226	61,87	61,87
6	n-$C_3H_7(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2SCOCH_3$	78 (2)	1,4702	0,9148	66,63	66,62
7	$C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2SCOCH_3$	121 (2)	1,5311	1,0129	77,10	77,18
8	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH_2SCOCH_3$	122 (5)	1,4783	0,9274	70.98	70,89
9**	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2CH(SCOCH_3)CH_3$	80 (3)	1,4743	0,9383	61,35	61,87
10	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2CH_2SCOCH_3$	86 (1)	1,4699	0,9181	66,35	66,50
11	$CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2CH_2CH_2SCOCH_3$	93—94 (1)	1,4740	0,9211	70,91	71,01
12	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2SH$	62—63 (43)	1,4540	0,8488	42,84	42,70
13	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SH$	97 (30)	1,4559	0,8496	47,44	47,33
14	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH_2SH$	82 (3)	1,4738	0,8794	60,70	60,74
15	$C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2SH$	110 (2)	1,5335	0,9755	66,98	67,03
16	n-$C_3H_7(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2SH$	60 (2)	1,4630	0,8586	56,57	56,47
17	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2SH$	89,5 (6)	1,4690	0,8716	60,82	60,62
18	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2CH_2SH$	73,5 (6)	1,4636	0,8625	56,38	56,47
19	$(CH_3)_3SiCH(CH_3)SCH_2CH_2CN$	157 (7)	1,4879	0,9386	56,70	56,53
20	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2SCH_2CH_2CN$	147—148 (6)	1,4774	0,9371	56,54	56,53
21	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CN$	142 (8)	1,4767	0,9286	61,24	60,84
22	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CN$	152 (3)	1,4869	0,9365	74,75	74,43
23	n-$C_3H_7(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CN$	139 (3)	1,4790	0,9241	70,39	70,16
24	$C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CN$	208 (9)	1,5360	1,0164	80,82	80,72
25	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CN$	153,5 (6)	1,4802	0,9251	70,47	70,24
26	$CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CN$	162,5 (5)	1,4823	0,9278	74,84	74,81
27	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SC_2H_5$	71 (7)	1,4581	0,8479	56,76	56,65

* Групповая молекулярная рефракция для Si — $[CH_2CH_2CH_2SCOCH_3]$ равна 34,65 мл/мол

α-тиоцианэтилтриметилсилана с т. кип. 98° (6 мм); n_D^{20} 1,4713; d_4^{20} 0,9414; найдено *MR* 47,31; вычислено *MR* 47,29; выход 35%.

β-[α-(Триметилсилил)этилмеркапто]пропионитрил $(CH_3)_3SiCH(CH_3)SCH_2CH_2CN$

К C_4H_9MgBr, полученному из 18,2 г Mg и 110 г бромистого бутила в 500 мл эфира, добавлялись 40 г α-тиоцианэтилтриметилсилана. После обычной обработки [1] получено 29,8 г нечистого α-тиолэтилтриметилсилана с т. кип. 50—56° (43 мм); выход 86%. Полученный кремнемеркаптан цианэтилирован акрилонитрилом. В результате получено 25,4 г β-[α-(триметилсилилэтил)меркапто]пропионитрила с т. кип. 157° (7 мм); выход 61,2%.

γ-Тиолпропилтриметилсилан $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SH$. К раствору 5 г NaOH в 27 мл воды и 12 мл этанола, помещенному в колбочку, снабженную мешалкой, делительной воронкой и обратным холодильником, добавлялись при размешивании 23 г γ-триметилсилилпропилтиоацетата. Далее, при энергичном размешивании кипячение содержимого колбы проводилось в течение 5 час. Затем органический слой отделялся от водного, а последний экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки и органический слой объединялись и сушились Na_2SO_4. Перегонкой под вакуумом выделено 12,4 г γ-тиолпропилтриметилсилана с т. кип. 97° (3 мм), n_D^{20} 1,4559; d_4^{20} 0, 8496; выход 63%. Литературные данные [1]: т. кип. 164,2 (751 мм); n_D^{20} 1,4539; d_4^{20} 0,8491. Получение других кремнемеркаптанов, перечисленных в таблице, проводилось аналогичным путем.

β-[γ-(Триметилсилил)пропилмеркапто]пропионитрил $(CH_3)_3SiCH_2CH_2$-$CH_2SCH_2CH_2CN$. К 15 г γ-тиолпропилтриметилсилана добавлялись 2 кап-

Выход в %	Найдено в %								Вычислено в %			
	C		H		Si		S		C	H	Si	S
21	65,45	65,60	12,55	12,51	22,43	22,02	—		65,54	12,57	12,87	—
50	67,55	67,58	12,80	12,70	19,95	20,30	—		67,60	12,67	19,72	—
67	47,55	47,87	9,14	8,91	15,88	15,39	18,27	18,08	47,68	9,14	15,92	18,18
71,2	50,72	50,58	9,33	9,53	14,81	14,43	17,20		50,47	9,53	14,75	16,83
60	52,87	52,74	9,88	9,75	13,39	13,33	16,30	16,05	52,88	9,86	13,74	15,68
75,6	56,87	56,88	10,49	10,28	11,91	12,02	14,22	14,21	54,98	10,15	12,85	14,67
82,6	61,91	62,00	8,04	8,05	11,32	11,05	12,41	12,54	61,85	7,98	11,12	12,69
84,7	55,23	54,94	10,19	10,15	11,95	12,22	15,13	15,09	56,83	10,40	12,08	13,79
57,8	52,92	52,84	9,78	9,86	13,70	13,90	15,84	15,85	52,89	9,88	13,74	15,67
81,1	55,25	55,28	10,27	10,40	12,82	12,64	14,54	14,75	55,05	10,10	12,85	14,68
96	56,68	56,84	10,28	10,30	12,11	11,98	13,98	14,15	56,83	10,40	12,08	13,79
55	45,02	45,07	10,45	10,62	20,66	21,23	23,66	23,55	44,72	10,50	20,89	23,87
63	48,76	48,52	10,86	10,92	19,15	19,20	21,50	21,42	48,65	10,82	18,93	21,63
72,4	57,01	56,82	11,77	11,67	14,34	15,17	16,76	16,52	56,76	11,64	14,75	16,83
73,8	63,13	62,94	8,75	8,79	13,59	13,18	14,96	15,22	62,79	8,62	13,34	15,23
72,1	54,49	55,03	11,44	11,53	16,35	16,19	17,47	17,71	54,47	11,42	15,92	18,17
47,5	56,89	56,73	11,68	11,62	14,70	14,58	16,50	16,53	56,76	11,64	14,75	16,83
51,4	54,70	54,47	11,38	11,43	15,62	16,06	18,17	18,00	54,47	11,43	15,91	18,17
61,2	51,51	51,49	9,14	9,19	14,90	14,92	17,10	17,11	51,27	9,14	14,99	17,11
80,2	51,27	51,49	9,25	9,14	15,06	15,04	17,27	16,98	51,27	9,14	14,99	17,11
79	53,92	53,70	9,54	9,71	14,36	14,12	16,06	16,17	53,67	9,50	13,94	15,91
84,5	59,24	59,49	10,54	10,69	11,34	10,91	13,38	13,01	59,19	10,39	11,53	13,16
83	57,59	57,80	10,13	10,22	12,30	12,25	14,00	14,14	57,59	10,10	12,23	13,97
79,9	63,75	64,03	8,11	8,12	10,83	10,64	12,38	12,21	63,82	8,04	10,65	12,17
97	57,60	57,80	10,13	10,09	12,09	12,17	14,76	14,75	57,59	10,10	12,23	13,97
72	59,32	59,20	10,24	10,21	11,36	11,52	13,01	13,75	59,19	10,39	11,53	13,16
74,3	54,14	54,12	11,26	11,21	15,92	16,25	18,85	19,03	54,47	11,43	15,91	18,17

(вычислена нами). ** Получен из $C_2H_5(CH_3)_2SiCH = CHCH_3$.

ли сиропа метилата натрия в метиловом спирте и далее прибавление 14 *г* акрилонитрила проводилось с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше ~70°. На следующий день жидкость промывалась подкисленной водой, высушивалась $CaCl_2$ и разгонялась. Получено 11 *г* $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SCH_2CH_2CN$ с т. кип. 142° (8 *мм*); n_D^{20} 1, 4767; d_4^{20} 0,9286; выход 79%. Литературные данные [1]: т. кип. 108,5° (1 *мм*); n_D^{20}1, 4770; d_4^{20} 0,9287. Инфракрасный спектр полученного соединения совершенно идентичен спектру $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CN$ [1].

Цианэтилирование остальных кремнемеркаптанов проводилось аналогично, свойства полученных соединений приведены в таблице.

γ-Хлорпропилтриметилсилан[5]$ClCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$. Пропускание хлористого метила продолжалось 16 час. до полного растворения 75 *г* магния, находящихся в 1 *л* эфира. К полученному CH_3MgCl при охлаждении добавлялись 252 *г* $Cl_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$ [6]. Кипячение продолжалось 8 час., после чего содержимое колбы было разложено водой. Эфирный слой отделялся от водного, а последний экстрагировался свежими порциями эфира. Эфирный слой объединен с эфирными вытяжками и высушен $CaCl_2$. После отгонки эфира ректификация на колонке жидкого остатка дает 165 *г* γ-хлорпропилтриметилсилана с т. кип. 150° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4320; выход 83,4%. Литературные данные [5]: т. кип. 150,5° (744 *мм*); n_D^{20} 1, 4319.

γ-(Триметилсилил) пропилэтилсульфид $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SC_2H_5$. I. К 13,8 *г* мелко нарезанного металлического натрия в 150 *мл* абсолютного эфира приливались при энергичном перемешивании 60 *мл* этилмеркаптана. К полученному $NaSC_2H_5$ добавлялись затем 50 *г* γ-хлорпропилтриметил-

силана, после чего содержимое колбы кипятилось с обратным холодильником в течение 40 час. Далее содержимое колбы разлагалось водой, эфирный слой отделялся, водный экстрагировался свежими порциями эфира. Объединенные эфирные растворы сушились Na_2SO_4. После отгонки эфира вакуумной разгонкой получено 43,5 *г* γ-(триметилсилил)пропилэтилсульфида с т. кип. 70—71° (7 *мм*); выход 74,3%.

II. К 34,3 *г* аллилитриметилсилана добавлялись при размешивании 18,6 *г* этилмеркаптана. Быстро наступало разогревание, которое регулировалось скоростью прибавления этилмеркаптана. Через 10 суток перегонкой под вакуумом получено 32 *г* γ-(триметилсилил)пропилэтилсульфида с т. кип. 87,5° (18 *мм*); выход 60,5%. Инфракрасный спектр полученного сульфида полностью совпадает со спектром для сульфида, полученного по способу I.

III. β-(Триметилсилил)пропилэтилсульфид $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)SC_2H_5$ получался омылением (условия те же, что и при омылении кремнетиоацетатов) $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)S_2P(OCH_3)_2$. Спектр полученного кремнесульфида резко отличается от спектров кремнесульфидов, полученных в опытах I и II.

ВЫВОДЫ

1. Тиоуксусная кислота присоединяется к аллил- и винилтриалкилсиланам вопреки правилу Марковникова. Этилмеркаптан к аллилтриметилсилану также присоединяется вопреки правилу.

2. Гидролиз получаемых таким образом кремнетиоацетатов является общим методом получения с высокими выходами кремнеорганических меркаптанов с β-, γ- и δ-положением тиольной группы относительно атома кремния.

3. Синтезировано 27 не описанных в литературе кремнеорганических соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 707.
2. C. S. Marvel, H. N. Cripps, J. Polymer. Sci. 9, 53 (1952).
3. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР, Отх. хим. н. 1956, 50.
4. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Докл. АН СССР 93, 499 (1953).
5. В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР 108, 266 (1956).
6. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Х. М. Миначев и А. Д. Петров, Докл. АН СССР 106, 76 (1956).
7. В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 1080.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 1

С. Н. УШАКОВ, Е. М. ЛАВРЕНТЬЕВА и К. С. ПОДГОРСКАЯ

О СИНТЕЗЕ МЕТИЛОЛКРОТОНАМИДА

О синтезе метилолкротонамида в литературе не имеется никаких сообщений. Но это соединение может представить интерес в качестве компонента реакций конденсации и сополимеризации, так как помимо двойной связи, обуславливающей способность к реакциям сополимеризации, оно содержит азот и реакционноспособную гидроксильную группу. Синтез метилолкротонамида был осуществлен по схеме: кротоновая кислота→ → хлорангидрид кротоновой кислоты→амид кротоновой кислоты→метилоламид кротоновой кислоты. Кротоновая кислота была получена из малоновой кислоты при взаимодействии с ацетальдегидом в среде пиридина с этиловым спиртом в качестве растворителя [1].

В литературе имеются указания на получение хлорангидрида кротоновой кислоты. Так, Филипс [2] сообщает о том, что кротонилхлорид с т. кип. 124—127° был получен с выходом 70% путем обработки транс-кислоты (или смеси цис-транс) треххлористым фосфором. Джонс и Вильсон [3] получили кротонилхлорид с выходом 37% из кислоты и тионилхлорида. Нами хлорангидрид кротоновой кислоты получался при действии хлористого тионила на твердую кротоновую кислоту. Собиралась фракция с т. кип. 123—126°. По литературным данным [3] выход кротонилхлорида составляет 37%. В наших опытах выход достигал 70%. Увеличение выхода кротонилхлорида в наших опытах, по сравнению с литературными данными, объясняется, по-видимому, применением энергичного перемешивания реакционной среды, что обеспечивает более равномерное течение реакции.

Относительно получения амида кротоновой кислоты имеются более обширные сведения: амид кротоновой кислоты образуется наряду с этиловым эфиром β-хлормасляной кислоты при стоянии солянокислого β-хлорбутириминоэтилового эфира на воздухе [4]; действием холодного водного раствора калиевой щелочи на амид β-броммасляной кислоты [5]; посредством перегонки аммониевой соли кротоновой кислоты в токе аммиака [6]; из хлорида кротоновой кислоты в серном эфире и жидком аммиаке [7]; из нитрила кротоновой кислоты при обработке его эквимолекулярным количеством концентрированной серной кислоты [8]; действием кротонилхлорида в эфирном растворе на твердый аммиак [9]. Наиболее удобным оказался способ получения кротонамида действием хлорангидрида кротоновой кислоты в эфирном растворе на жидкий аммиак при температуре —35°. Полученный амид имел содержание азота, соответствующее теоретическому; температура его плавления была 158° после первой кристаллизации и 160° после повторной кристаллизации. Выход амида составляет 60—63°% от теорет., против 40—50% по литературным данным [3,9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез метилолкротонамида. Синтез проводился путем взаимодействия амида кротоновой кислоты с параформом в растворе четыреххлористого углерода, с этилатом натрия в качестве катализатора по реакции, приме-

нение которой описано для амидов других кислот [10]. За основу была принята методика, разработанная Арбузовой и другими для синтеза метилметакриламида [11].

$$\underset{\substack{|\\ CO\\ |\\ NH_2}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{CH}=CH} + HCOH \xrightarrow[C_2H_5ONa]{} \underset{\substack{|\\ CO\\ |\\ NH\\ |\\ CH_2OH}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{CH}=CH}$$

Нами были установлены следующие оптимальные условия реакции: на 1 моль амида кротоновой кислоты берется 1 моль параформа и 2,5—3% катализатора (этилата натрия) от веса амида; реакция проводится при температуре 68—70°. Реакция осуществлялась в круглодонной колбе с обратным холодильником и мешалкой. Через 5 мин. после прибавления катализатора начиналась реакция (образование масла) и оканчивалась через 15—20 мин. После прекращения работы мешалки реакционная смесь разделялась на два слоя: верхний — масло светло-желтого цвета и нижний — четыреххлористый углерод. Масло отделялось в делительной воронке, фильтровалось и на ночь оставлялось в холодильнике. В первых опытах масло кристаллизовалось из этилацетата с последующей перекристаллизацией из винилацетата. В дальнейшем было найдено более удобным перекристаллизовывать из бензола. При двукратной перекристаллизации из бензола метилолкротонамид получался в виде порошка снежно-белого цвета с теоретическим содержанием азота. Данные некоторых опытов по синтезу метилолкротонамида приведены в табл. 1.

Таблица 1

Синтез метилолкротонамида

№ опыта	Взято амида кротоновой кислоты в г	Получено перекристаллизованного метилолкротонамида в г	Выход в % от теорет.	Содержание азота в %			Теорет. содержание азота в %
				1	2	среднее	
3	20,00	17,00	62,96	12,02	12,32	12,17	12,18
4	18,00	15,10	62,01	12,03	12,26	12,15	12,18
5	20,00	18,96	70,10	12,02	11,86	11,94	12,18
6	20,00	23,11	85,43	12,30	12,05	12,17	12,18
7	22,20	20,55	68,42	12,13	12,39	12,26	12,18
8	20,00	23,50	87,04	12,17	12,29	12,23	12,18

Метилолкротонамид представляет собой игольчатые кристаллы, хорошо растворимые на холоду в воде, спирте и диоксане и при нагревании в этилацетате, винилацетате и бензоле

Найдено %: C 52,43; 52,51; H 7,78; 7,80; N 12,17; 12,20
$C_5H_9O_2N$. Вычислено %: C 52,17; H 7,82; N 12,18

Перекристаллизованный из этилацетата метилолкротонамид имеет т. пл. 87°; найден мол. в. 115,4; вычислен мол. в. 115; d^{20}_{20} 1,1662; найдено гидроксильных групп 13,92% (методом фталирования в пиридине; вычислено 14,78%; найдено бромное число (бромированием по Кауфману) 139,1; вычислено 139,1; n^{20}_{e} 1,5164; n 1,5160; найдено MR 29,8; вычислено MR 29,8.

Получение эфира метилолкротонамида. Было найдено, что при нагревании в отсутствие катализатора метилолкротонамид способен к реакции образования простого эфира.

$$CH_3-CH=CH-CO-NH-CH_2O\underline{H + HO}CH_2-NH-CO-CH=CH-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH=CH-CO-NH-CH_2-O-CH_2-NH-CO-CH=CH-CH_3$$

Такая реакция была осуществлена нами при нагревании раствора метилолкротонамида в ароматических углеводородах с отгонкой реакционной воды с парами растворителя. При эфиризации в толуоле произошло отщепление воды. Реакция осуществлялась в приборе Дина и Старка. Полученный эфир анализировался на содержание азота (полумикрометодом по Дюма), определялись температура его плавления, растворимость и молекулярный вес (табл. 2).

Таблица 2

Получение эфира метилолкротонамида

№ опыта	Количество метилолкротонамида в г	Получено эфира в г	Выход в % от теорет.	Теорет. количество воды в мл	Выделилось воды в мл	Содержание азота в %: 1	Содержание азота в %: 2	Содержание азота в %: среднее	Теорет. содерж. азота в %	Т. пл. в °С
1	8,20	7,00	92,71	0,64	0,60	13,31	13,48	13,39	13,20	136
2	8,20	7,20	95,36	0,64	0,60	13,28	13,26	13,27	13,20	136
3	10,00	8,95	97,18	0,78	0,75	13,25	13,52	13,38	13,20	136

Как видно из данных анализа, содержание азота в эфире близко к теоретическому, а температура плавления повысилась от 87° для метиллолкротонамида до 136 для эфира. Эфир метилолкротонамида представляет собой игольчатые блестящие кристаллы, растворимые на холоду в уксусной кислоте и при нагревании в воде, диоксане, бензоле и ксилоле

Найдено %: C 56,67; 56,64; H 7,77; 7,90; N 13,27; 13,39
$C_{10}H_{16}O_3N_2$. Вычислено %: C 56,60; H 7,54; N 13,20

d_{20}^{20} 1,1312; найден мол. в. 212,4; вычислен мол. в. 212; найдено бромное число (бромированием по Кауфману) 151,9; вычислено 151; n_e^{20} 1,5557; n 1,5540; найдено MR 60,21; вычислено MR 60,00.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы не описанные в литературе метилолкротонамид и эфир метилолкротонамида.
2. Метилолкротонамид получен взаимодействием амида кротоновой кислоты с параформом в присутствии этилата натрия в качестве катализатора.
3. Эфир метилолкротонамида получен при нагревании раствора метилолкротонамида в толуоле с отгонкой реакционной воды с парами растворителя в отсутствие катализатора.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
27.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Kaufler, Monatsch. 53, 121 (1929); H. Scheiber, J. Magasanik, Ber. 48, 1810 (1915).
2. M. Phillips, J. Chem. Soc. 1926, 2979.
3. T. Jones, C. Wilson, J. Amer. Pharm. Assoc. 42, 340 (1953).
4. M. Pinner, Ber. 17, 2008 (1884).
5. R. Lespieau, Compt. rend. 139, 739 (1904); Bull. Acad. Belgique [3], 33, 59 (1880).
6. M. Brulé, Bull. Acad. Belgique [4], 5, 1022 (1909); Beilstein, Wiegand 18, 483 (1885).
7. R. Stoermer, Stockmann, Ber. 47, 1786 (1914).
8. P. Bruylants, Bull. Acad. Belgique [5], 13, 769; Chem. Zbl. 1928, I, 1644.
9. A. Yothiraja, J. Sudborough, J. Indian Inst. Sci., 8A, PVI, 55.
10. H. Feuer, U. Lynch, J. Amer. Chem Soc. 75, 5027 (1933).
11. И. Арбузова и др., Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Отчет о работе за 1955 г.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

И. Н. НАЗАРОВ, С. Н. АНАНЧЕНКО и И. В. ТОРГОВ

КОНДЕНСАЦИЯ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕНА С ПРОПИОЛОВОЙ И ТЕТРОЛОВОЙ КИСЛОТАМИ И ИХ ЭФИРАМИ

Целью настоящей работы было изучение возможности построения полициклических систем, родственных стероидам, путем конденсации диенов с ацетиленовыми монокарбоновыми кислотами с последующим наращиванием цепи посредством конденсации с натрацетоуксусным (или натрмалоновым) эфиром и циклизации по схеме:

$RC \equiv CCOOH$ → COOH; $LiAlH_4$ → CH_2OH; PBr_3 → CH_2Br; $CH_3COCHNaCO_2C_2H_5$ → $CH_2CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$; омыление → $COCH_3$; NaBrO → COOH; циклизация → O

R = H, CH_3

Экспериментальные трудности позволили осуществить этот ряд превращений лишь до получения продукта конденсации с ацетоуксусным эфиром.

Исходные ацетиленовые кислоты получались по известным методам. Для получения пропиоловой кислоты мы применяли как наиболее удобный метод Оуэна [1], заключающийся в карбонизации ацетиленида натрия двуокисью углерода под давлением. Тетроловая кислота была получена, исходя из 1,3-дихлорбутена-2 путем последовательного омыления [2], дегидрохлорирования [3] и окисления [4] по схеме:

$$CH_3CCl = CHCH_2Cl \rightarrow CH_3CCl = CHCH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3C \equiv CCH_2OH \rightarrow CH_4C \equiv CCOOH.$$

На последней стадии удалось повысить выход с 36 до 48%.

Конденсация винилциклогексена с пропиоловой кислотой протекает с образованием двух структурных изомеров: $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-1-карбоновой кислоты (I) и $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-2-карбоновой кислоты (II) в отношении 10 : 1 с общим выходом 62%

При конденсации винилциклогексена с метиловым эфиром пропиоловой кислоты также образуется смесь изомерных эфиров, которая после омыления была разделена на указанные выше карбоновые кислоты (I) и (II).

Этерификацией кислоты (I) диазометаном был получен ее метиловый эфир. Щелочное омыление последнего проходит без перемещения двойных связей и при этом количественно образуется исходная кислота. Строение полученных гексагидронафталинкарбоновых кислот (I) и (II) доказано их гидрированием в известные декалинкарбоновые кислоты. Интересно, что при гидрировании кислоты (I) в метаноле в присутствии окиси платины или палладия на углекислом кальции поглощается лишь $^3/_4$ теоретически необходимого водорода и наряду с известной [5] цис-декалинкарбоновой кислотой (III) была выделена исходная кислота (I). Исчерпывающее гидрирование кислоты (I) удалось осуществить в уксусной кислоте с окисью платины, причем и в этом случае образуется кислота (III), константы которой полностью совпали с литературными данными, а проба смешения с заведомым образцом [6] не дала депрессии температуры плавления

Таким образом, установлен интересный факт строго избирательного гидрирования обеих двойных связей в кислоте (I).

Гидрирование кислоты (II) с окисью платины в уксусной кислоте также проходит избирательно и при этом образуется известная [5] цис-декалин-2-транс-карбоновая кислота (IV), идентифицированная по смешанной пробе амида и бензамина (V)

Расположение двойных связей в изомерных гексагидронафталинкарбоновых кислотах доказано при помощи УФ-спектров. Кривые УФ-спектров кислот (I) и (II) одинаковы, а величина максимума (246 mμ) свидетельствует о несопряженном положении двойных связей.

Восстановлением кислоты (I) алюмогидридом лития был получен 1-оксиметил-$\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин (VI) с выходом 76%

При действии трехбромистого фосфора на полученный карбинол (VI) в петролейном эфире в присутствии поташа при —70° образуется 1-бромметил-$\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин (VII); его конденсация с натрацетоуксусным и натрмалоновым эфирами привела к соответствующим продуктам, которые при попытках омыления либо осмолялись, либо возвращались без изменения.

При конденсации винилциклогексена с тетроловой кислотой возникли трудности: при 100° реакция не идет, при 130° имеет место разложение тетроловой кислоты на метилацетилен и двуокись углерода; одновременно протекает димеризация винилциклогексена. Поэтому выход ожидаемого продукта, именно 2-метил-$\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-1-карбоновой кислоты (VIII), составил всего несколько процентов

(VIII)

Конденсация метилового эфира тетроловой кислоты с винилциклогексеном протекает также неудовлетворительно и приводит к смеси метилового эфира кислоты (VIII) и димера винилциклогексена.

Трудности омыления продуктов конденсации бромида (VII) с натрацетоуксусным и натрмалоновым эфирами и низкие выходы при диеновом синтезе с тетроловой кислотой вынудили нас отказаться от дальнейшего развития этого направления.

Нами была также осуществлена конденсация пропиоловой кислоты с 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталином (IX). Эта реакция протекает значительно легче, чем с винилциклогексеном, и приводит к смеси трициклических кислот, по-видимому 7-метокси-3,9,10 11-тетрагидрофенантрен-1-карбоновой кислоты (X) и 7-метокси-3,9,10,11-тетрагидрофенантрен-2-карбоновой кислоты (XI), которые будут служить предметом дальнейшего исследования

(IX) (X) (XI)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролиз 1,3-дихлорбутена-2 [2]. Смесь 500 *г* 1,3-дихлорбутена, 1000 *мл* воды и 380 *г* порошкообразного углекислого кальция перемешивалась при 70—80° в течение 12 час. Осадок отфильтровывался, промывался эфиром, а фильтрат многократно экстрагировался эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушились поташом, эфир отгонялся и остаток разгонялся в вакууме. Получено:

Фр. I т. кип. 35—65° (12 *мм*); 53 *г*; n_D^{20} 1,4700
Фр. II, т. кип. 65—69° (12 *мм*); 265 *г*; n_D^{20} 1,4650
Остаток 60 *г*

Фракция II представляет собой 3-хлорбутен-2-ол-1; выход 61%.

Получение бутин-2-ола-1-[3]. К смеси 200 *г* порошкообразного едкого кали в 320 *мл* абсолютного спирта приливались при комнатной темпера-

туре и перемешивании 250 *г* 3-хлорбутен-2-ола-1. Смесь нагревалась в течение 4,5 час. при 100°, оставлялась на ночь, разбавлялась 300 *мл* спирта и нейтрализовалась твердой двуокисью углерода. Осадок солей отсасывался, промывался спиртом и эфиром, фильтрат подкислялся концентрированной соляной кислотой и вновь фильтровался от выпавших солей. После удаления растворителя в слабом вакууме остаток перегонялся вначале в вакууме, а затем разгонялся при атмосферном давлении:

Фр. I, т. кип. 78—133°; 4 *г*; n_D^{20} 1,3910

Фр. II, т. кип. 133—140°; 17 *г*; n_D^{20} 1,4480

Фр. III. т. кип. 140—143°; 125 *г*; n_D^{20} 1,4550

Остаток 10 *г* (разлагается при дальнейшем нагревании). Фракция III представляет собой бутин-2-ол-1; выход 71%. Разгонкой фракции II можно повысить выход до 75%.

Получение тетроловой кислоты [4]. К раствору 31 *г* бутин-2-ола-1 в 220 *мл* ацетона прибавлялся в течение 1,5 час. при комнатной температуре и перемешивании раствор 63 *г* хромового ангидрида в 300 *мл* 30%-ной серной кислоты. Смесь перемешивалась 5 час. при комнатной температуре и оставлялась на ночь. Продукт тщательно экстрагировался эфиром, сушился сернокислым натрием и разгонялся в вакууме. Получено 16 *г* тетроловой кислоты с т. кип. 96—100° (16 *мм*), т. пл. 76—77°. Всего таким образом из 217 *г* бутин-2-ола-1 получено 120 *г* кристаллической тетроловой кислоты; выход 48%.

Получение метилового эфира тетроловой кислоты [7]. Смесь 82 *г* тетроловой кислоты, 300 *мл* метанола и 3 *мл* серной кислоты кипятилась 16 час. Основная часть спирта отгонялась, остаток нейтрализовался метилатом натрия до исчезновения кислой реакции на конго и экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт сушился сернокислым магнием, и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 65 *г* метилового эфира тетроловой кислоты с т. кип. 80—82° (85 *мм*); n_D^{19} 1,4408 и выделено обратно 10 *г* тетроловой кислоты с т. пл. 76—77°.

Получение пропиоловой кислоты [1]. В трехгорлую колбу, снабженную холодильником, мешалкой с ртутным затвором и трубкой для пропускания газа, помещались 1,5 *л* жидкого аммиака (охлажденного до —70°) и постепенно прибавлялись 46 *г* металлического натрия. В синий раствор пропускался ацетилен до полного обесцвечивания раствора (3,5 час.), добавлялось 500 *мл* абс. эфира и тщательно удалялся аммиак, вначале легким нагреванием, а затем пропусканием азота при кипении эфира. Полученная суспензия ацетиленида натрия в эфире помещалась во вращающийся автоклав и проводилась карбонизация под давлением CO_2 (25—30 *атм*) в течение 72 час. при комнатной температуре. Реакционная смесь подкислялась 5*N* H_2SO_4, водный раствор насыщался безводным сернокислым натрием и многократно экстрагировался эфиром. После перегонки экстракта получено 74 *г* пропиоловой кислоты с т. кип. 80—88° (50 *мм*), содержащей небольшое количество воды; выход 52%. Продукт вполне пригоден для последующих реакций.

Получение метилового эфира пропиоловой кислоты [8]. Смесь 47,5 *г* пропиоловой кислоты, 100 *мл* метанола и 14 *г* серной кислоты оставлялась при комнатной температуре на два дня. Реакционная масса выливалась в ледяную воду, экстрагировалась эфиром, экстракт сушился сернокислым магнием, фильтровался и перегонялся. Получено 31 *г* метилового эфира пропиоловой кислоты с т. кип. 102°.

Конденсация винилциклогексена с метиловым эфиром пропиоловой кислоты. Смесь 4,5 *г* винилциклогексена (т. кип. 142—143°, n_D^{20} 1,4950), 3,7 *г* метилового эфира пропиоловой кислоты и 20 *мл* толуола кипятилась

9 час. После отгонки толуола, диена и не вошедшего в реакцию эфира пропиоловой кислоты остаток разгонялся в вакууме:

Фр. I, т. кип. до 124° (8 *мм*); 0,4 *г*; n_D^{18} 1,4990
Фр. II, т. кип. 124—125° (8 *мм*); 3,0 *г*; n_D^{18} 1,5160

Из фракции II вторичной перегонкой выделено 2,7 *г* смеси метиловых эфиров кислот (I) и (II) с т. кип. 124—125° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5170; d_4^{20} 1,065; найдено *MR* 54,6; вычислено *MR* 54,0

Найдено %: C 75,3; 75,3; H 8,35; 8,2
$C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 75,0; H 8,4

Из смеси легкокипящих веществ разгонкой выделено обратно 2,7 *г* винилциклогексена с т. кип. 140—143°; n_D^{18} 1,4950. Таким образом, выход продуктов конденсации, считая на вошедший в реакцию диен, составляет 85%.

Конденсация винилциклогексена с пропиоловой кислотой. Смесь 10,4 *г* винилциклогексена, 8 *г* пропиоловой кислоты и 25 *мл* диоксана кипятилась 10 час. После отгонки диоксана в вакууме при комнатной температуре получено 5,2 *г* кристаллов с т. пл. 136—137°. Кристаллизация из петролейного эфира дала 5,0 *г* чистой $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-1-карбоновой кислоты (I) с т. пл. 137—138°; λ_{max} 246 mμ (в гептане)

Найдено %: C 73,8; 74,1; H 7,8; 7,9
$C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 74,1; H 7,9

Из маточного раствора после отгонки растворителей и непрореагировавших винилциклогексена и пропиоловой кислоты получено еще 5,5 *г* кристаллов с т. пл. 88—93°. Все попытки разделить эту смесь последовательной кристаллизацией из метанола, ацетона, петролейного эфира приводят лишь к выделению постоянной смеси кислот (I) и (II) с т. пл. 96—98°. Только при медленной кристаллизации этой смеси из петролейного эфира при сильном разбавлении эти кислоты выпадают раздельно в виде крупных кристаллов: кислота (I) — в виде игл и кислота (II) — в виде пластинок. Механическое разделение дало 2,3 *г* кислоты (I) с т. пл. 136—137° и 0,8 *г* кислоты (II) с т. пл. 124—126°. Кристаллизацией последней из петролейного эфира получена чистая $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-2-карбоновая кислота (II) с т. пл. 129—130°; λ_{max} 246 mμ (в гептане)

Найдено %: C 74,1; 74,2; H 8,0; 7,9
$C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 74,1; H 7,9

Смешанная проба обоих изомеров плавится при 96—99°. Выход смеси кислот 62%.

Гидролиз смеси метиловых эфиров кислот (I) и (II). 1 *г* смеси эфиров (n_D^{18} 1,5170), полученной при конденсации винилциклогексена с метиловым эфиром пропиоловой кислоты (см. выше), кипятился с раствором 1 *г* едкого натра в 2 *мл* воды, охлаждался, разбавлялся 5 *мл* воды, экстрагировался эфиром и водный раствор подкислялся 25%-ной серной кислотой до кислой реакции на конго. Выпавшие кристаллы (0,85 *г*, т. пл. 120—132°) отсасывались и кристаллизовались из разбавленного раствора петролейного эфира. Механическим разделением выделено 100 *мг* кислоты (I) с т. пл. 137—138° и 20 *мг* кислоты (II) с т. пл. 129—130°. Оба вещества не дают депрессии температуры плавления с образцами, полученными в предыдущем опыте.

Этерификация $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-1-карбоновой кислоты (I) и гидролиз полученного эфира. Суспензия 1,5 *г* кислоты (I) в 10 *мл* эфира обрабатывалась эфирным раствором диазометана (из 1,5 *г* нитрозометилмочевины). В результате разгонки получено 1,3 *г* метилового эфира

кислоты (I) с т. кип. 91—91,5° (1,5 *мм*); n_D^{22} 1,5145. Смесь 1,3 *г* полученного метилового эфира, 1,3 *г* едкого кали и 1,3 *мл* воды кипятилась 2,5 часа. После экстракции эфиром водный раствор подкислялся соляной кислотой до кислой реакции на конго и получался 1 *г* кислоты (I) с т. пл. 133—136°. Кристаллизацией из ацетона выделено 0,8 *г* чистой кислоты (I), т. пл. 137—138°, не давшей депрессии с образцом, полученным выше.

Гидрирование $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-1-карбоновой кислоты. а) 1 *г* кислоты (I) в 25 *мл* метанола гидрировался в присутствии окиси платины. За 4,5 часа поглотилось 208 *мл* водорода (против 251 *мл* по теории) и дальше гидрирование прекратилось, несмотря на добавку катализатора. После фильтрования и отгонки спирта в вакууме остаток закристаллизовался. Дробной кристаллизацией из петролейного эфира выделено 0,53 *г* цис-синдекалин-1-карбоновой кислоты (III) с т. пл. 124—125°, которая не дает депрессии температуры плавления с образцом, полученным ранее в нашей лаборатории [6]. Из маточного раствора выделено 50 *мг* исходной кислоты (I) с т. пл. 132—136°. Аналогичные результаты получены при гидрировании с палладием на углекислом кальции.

б) 0,5 *г* кислоты (I) в 25 *мл* уксусной кислоты гидрировались в присутствии окиси платины. За 45 мин. поглотилось 128 *мл* водорода против 125 *мл* по теории. После фильтрования и отгонки уксусной кислоты в вакууме получено 0,4 *г* кристаллов с т. пл. 118—121°. Кристаллизацией из петролейного эфира выделена чистая кислота (III) с т. пл. 123—124°, не дающая депрессии с заведомым образцом.

Получение амида цис-синдекалин-1-карбоновой кислоты (III). Смесь 0,15 *г* кислоты (III), 5 *мл* абсолютного бензола и 0,3 *мл* хлористого оксалила оставлялась при комнатной температуре на 30 мин., затем нагревалась 30 мин. при 40°. Летучие продукты отгонялись в вакууме, остаток растворялся в 10 *мл* эфира, смешивался с эфирным раствором аммиака и оставлялся на 30 мин. После испарения эфира остаток (0,12 *г*, т. пл. 230—232°) кристаллизовался из спирта и при этом получено 0,1 *г* амида кислоты (III) с т. пл. 235—236°, который не дает депрессии с заведомым образцом.

Гидрирование $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-2-карбоновой кислоты (II). 0,8 *г* кислоты (II) в 20 *мл* уксусной кислоты гидрировались в присутствии окиси платины. За 4,5 часа поглотилось теоретическое количество водорода (128 *мл* против 120 *мл* от теорет.) и гидрирование прекратилось. После фильтрования и отгонки уксусной кислоты в вакууме остаток частично закристаллизовался. Кристаллизацией из петролейного эфира получено 0,3 *г* чистой цис-декалинкарбоновой-2-транс-кислоты (IV); т. пл. 80,5—81°. Из 100 *мг* кислоты (IV) по вышеописанной методике получено 80 *мг* амида с т. пл. 178—179° (из спирта).

Был получен также соответствующий бензамин (V) [5]. Для этого к раствору 0,2 *г* кислоты (IV) в 4,5 *мл* хлороформа прибавлялись 0,2 *г* серной кислоты, раствор нагревался до 40 ° и порциями вносились 0,15 *г* азида натрия. Смесь нагревалась 1,5 часа при 50°, охлаждалась, выливалась в 5 *мл* воды и отделялся хлороформенный слой. Водный раствор экстрагировался эфиром, обрабатывался твердым едким натром и извлекался эфиром. К остатку после удаления эфира прибавлялись при перемешивании 0,3 *мл* хлористого бензоила и 4 *мл* 5%-ного едкого натра. Получено 0,2 *г* кристаллов с т. пл. 125—127°, которые после кристаллизации из спирта дают чистый бензамин (V) с т. пл. 128—129°.

Восстановление $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-1-карбоновой кислоты (II) алюмогидридом лития. К суспензии 6 *г* алюмогидрида лития в 180 *мл* эфира прибавлялся в течение 30 мин. раствор 10 *г* кислоты (I). Смесь перемешивалась 6 час. при комнатной температуре, оставлялась на ночь и на другой день кипятилась 1 час. Избыток алюмогидрида лития разлагался этилацетатом, раствор обрабатывался разбавленной (1 : 3) соляной кислотой, и эфирный слой сушился сернокислым натрием. После отгонки эфира оставалось масло (9,5 *г*), которое при стоянии частично кри-

сталлизовалось. Получено 7 *г* 1-оксиметил- $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталина (VI) с т. пл. 50—51°; выход 76%

Найдено %: C 80,5; 80,3; H 9,7; 9,7
$C_{11}H_{16}O$. Вычислено %: C 80,4; H 9,8

Получение 1-бромметил-$\Delta^{1,4}$-гексагидронафталина (VII). К смеси 1 *г* карбинола (VI) и 0,7 *г* мелкорастертого поташа в 50 *мл* петролейного эфира прибавлялся при —70° раствор 0,6 *г* трехбромистого фосфора в 10 *мл* петролейного эфира. Смесь перемешивалась 1 час при —70° в течение 2 час., постепенно температура доводилась до комнатной и смесь оставлялась на ночь. Раствор декантировался, промывался водой, раствором соды и сушился хлористым кальцием. После отгонки растворителя получено 1,2 *г* масла с n_D^{20} 1,5480, которое в основном представляет собой 1-бромметил-гексагидронафталин (VII); сильный лакриматор.

Были проведены опыты по конденсации бромида (VII) с натрмалоновым и натрацетоуксусным эфирами. Соответствующие продукты конденсации (выделенные через Na-производные) неустойчивы и при омылении осмоляются. С ацетоннатрием (приготовлен из ацетона и третичного амилата натрия в ксилоле) реакция не шла.

Конденсация винилциклогексена с метиловым эфиром тетроловой кислоты. Смесь 7,8 *г* винилциклогексена, 7,8 *г* метилового эфира тетроловой кислоты и 20 *мл* диоксана нагревалась в автоклаве при 130° (температура бани 150°) в течение 3 час. Смесь диоксана и непрореагировавших веществ отгонялась и остаток перегонялся в вакууме:

Фр. I, т. кип. 107—109° (3 *мм*); 0,3 *г*; n_D^{18} 1,5140
Фр. II, т. кип. 109—110° (3 *мм*); 1,6 *г*; n_D^{18} 1,5170
Фр. III, т. кип. 110—118° (3 *мм*); 1,3 *г*; n_D^{18} 1,5200
Фр. IV, т. кип. 118—144° (3 *мм*); 1,5 *г*; n_D^{16} 1,5260
Остаток— 2 *г*

Фракции I—III представляют собой смесь продукта конденсации с димером винилциклогексена. При анализе фракции II найдено: C 77,1%; H 9,1%, вычислено для $C_{13}H_{18}O_2$ C 75,7%; H 8,8%.

2-Метил-$\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-1-карбоновая кислота (VIII). Смесь 2,7 *г* описанного выше продукта конденсации (фракция II) и 30 *мл* 5%-ного метанольного раствора едкого кали кипятились 10 час. Спирт отгонялся в вакууме, остаток обрабатывался водой, экстрагировался эфиром; водный раствор подкислялся соляной кислотой и также экстрагировался эфиром. После испарения эфира и кристаллизации остатка из ацетона получено 0,4 *г* 2-метил-$\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-1-карбоновой кислоты (VIII) с т. пл. 165—166°.

Из эфирного экстракта щелочного раствора выделено 1,5 *г* димера винилциклогексена с т. кип. 139—140° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5240 [9].

Конденсация винилциклогексена с тетроловой кислотой. Смесь 8,4 *г* винилциклогексена, 6,5 *г* тетроловой кислоты и 10 *мл* диоксана нагревалась 3 часа в металлической ампуле при 130° (температура бани 150°). Через час давление достигало 40 *атм* и после охлаждения все же оставалось 15 *атм* избыточного давления. В отходящих газах (при спуске давления) при помощи аммиачного раствора закиси меди обнаружен метилацетилен. Из реакционной смеси отгонялся в вакууме диоксан и не вступивший в реакцию винилциклогексен [3 *г*, т. кип. 49—53° (30 *мм*); n_D^{23} 1,4900]. Из частично закристаллизовавшегося остатка выделено 0,6 *г* кислоты (VIII) с т. пл. 158—162°. Перекристаллизацией из ацетона получена чистая кислота (VIII) с т. пл. 166,5—167°

Найдено %: C 75,3; 75,2; H 8,4; 8,5
$C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 75,0; H 8,4

Конденсация при кипячении в диоксане не идет. При нагревании винилциклогексена с тетроловой кислотой при 150° наблюдалось образование лишь димера винилциклогексена и полное разложение тетроловой кислоты на метилацетилен и двуокись углерода.

Конденсация 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина (IX) с пропиоловой кислотой. Раствор 0,3 *г* свежеперегнанного 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина [10] и 0,16 *г* пропиоловой кислоты в 1 *мл* диоксана оставлялся на 2 часа при 20° и затем кипятился 1 час. При охлаждении вся масса закристаллизовалась. Выделено 0,25 *г* (60% от теорет.) смеси кислот (X) и (XI), которые были разделены дробной кристаллизацией из диоксана-эфира. Преобладающий изомер имеет т. пл. 220—222°

Найдено %: C 75,0; 74,9; H 6,3; 6,3
$C_{16}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 75,0; H 6,3

Второй изомер имеет т. пл. 150—152°

Найдено %: C 74,2; H 6,3
$C_{16}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 75,0; H 6,3

ВЫВОДЫ

1. Конденсация 1-винил-1-циклогексена с пропиоловой кислотой при 100° дает с общим выходом 60% смесь $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-1-карбоновой кислоты (I) и $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-2-карбоновой кислоты (II) в отношении 10 : 1. Примерно так же протекает реакция и с метиловым эфиром пропиоловой кислоты. Гидрирование изомерных кислот (I) и (II) с окисью платины в уксусной кислоте в обоих случаях идет пространственно избирательно и приводит, соответственно, к цис-син-декалин-1-карбоновой кислоте (III) и цис-декалин-2-транс-карбоновой кислоте (IV).

2. Восстановление $\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин-1-карбоновой кислоты (I) алюмогидридом лития дает 1-оксиметил-$\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин (VI), который при действии трехбромистого фосфора был превращен в соответствующий бромид. Проведены опыты по конденсации последнего с натрацетоуксусным и натрмалоновым эфирами.

3. Конденсация 1-винил-1-циклогексена с тетроловой кислотой проходит лишь при 130° с выходом аддукта (VIII) всего 4%, так как основная масса тетроловой кислоты при этом разлагается на метилацетилен и двуокись углерода.

4. Пропиоловая кислота очень легко конденсируется с 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталином (IX) и при этом образуется с высоким выходом смесь изомерных кислот (X) и (XI).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. N. Owen, M. U. S. Sultanbawa, J. Chem. Soc. 1949, 3109.
2. Д. В. Тищенко, Ж. общ. химии 7, 658 (1937).
3. Г. М. Мкрян, Изв. АН Армянской ССР, № 4, 79 (1947).
4. M. Dohnal, M. Hudlicky, Chem. Listy 45, 452 (1951); Chem. Abstrs. 46, 7521 (1952).
5. W. G. Dauben, R. C. Tweit, Ch. Mannerskantz, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4420 (1954).
6. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 559.
7. H. B. Henbest, E. R.H. Jones, I. M. S. Walls, J. Chem. Soc. 1950, 3646.
8. E. H. Ingold, J. Chem. Soc. 1925, 1202.
9. И. Н. Назаров и Т. Д. Нагибина, Ж. общ. химии 18, 1095 (1948).
10. И. Н. Назаров, И. В. Торгов и Г. Н. Верхолетова, Докл. АН СССР 112, 1067 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

И. Н. НАЗАРОВ, С. Н. АНАНЧЕНКО и И. В. ТОРГОВ

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ 41. НОВЫЙ ТИП КОНДЕНСАЦИИ ДИВИНИЛКАРБИНОЛОВ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ 1,3-ДИКЕТОНАМИ

Предыдущими работами нашей лаборатории было установлено, что конденсация аллильных бромидов с натриевыми производными циклических 1,3-дикетонов и последующая циклизация продуктов реакции приводят к полициклическим кетонам, в том числе родственных стероидам [1, 2]

OH; HBr; CH_2Br; + ; CH_3; O; O; C_2H_5ONa; CH_3; O; O; P_2O_5; CH_3; O

В настоящей работе этот цикл превращений осуществлен также с двумя изомерами 2-метил-1-винилциклогексан-1-ола (I), причем получены практически одинаковые результаты.

Действием газообразного бромистого водорода на оба изомера винилового спирта (I) при 0° образуется с выходом ~60% аллильный бромид (II), конденсация которого с метилдигидрорезорцином, в присутствии этилата натрия, дает с выходом 55% бициклический дикетон (III), а последний при нагревании в вакууме с фосфорным ангидридом (10—15%) циклизуется с выделением воды, образуя трициклический кетон (IV) с выходом ~50%:

CH_3; OH; HBr 0°; (I); CH_2Br; CH_3; (II); CH_3; O; O; CH_3; O; CH_3; O; (III); P_2O_5 110—120°; CH_3; O; CH_3; (IV)

В дальнейшем мы намеревались применить эту реакцию к винилцикленолам с тем, чтобы в конечном полициклическом кетоне имелась дополнительная двойная связь, необходимая для введения нужной функции. Для этой цели были синтезированы 1-винил-Δ^2-циклогексен-1-ол

(V) и 1-винил-2-метил-Δ^2-циклогексен-1-ол (VI) по обычной схеме конденсацией Δ^2-циклогексенона и 2-метил-Δ^2-циклогексенона с ацетиленидом лития в жидком аммиаке и последующим селективным гидрированием соответствующих ацетиленовых спиртов (VII) и (VIII)

R = H, CH_3 → ($CH \equiv CLi$, NH_3) → (VII) R = H, (VIII) R = CH_3 → (H_2, Pd) → (V) R = H, (VI) R = CH_3

Попытка осуществить вышеупомянутую цепь превращений через аллильные бромиды с обоими винилциклогексенолами (V) и (VI) не дала положительных результатов. Отрицательный результат был получен также и с 1-винил-6-метокси-1-тетралолом.

В настоящее время нами найден метод, позволивший обойти это затруднение. Оказалось, что метилдигидрорезорцин в присутствии этилата натрия или гидроокиси триметилбензиламмония (тритона В) способен присоединяться к винилциклогексенолам (V) и (VI), причем с отщеплением воды образуются бициклические диеновые кетоны (IX) и (X) с выходом ~50%

(V), (VI) + метилдигидрорезорцин → (C_2H_5ONa или тритон В) → (IX) R = H, (X) R = CH_3

Винилцикланолы (1-винилциклогексанол-1 и 2-метил-1-винилциклогексанол-1), а также 1-винил-Δ'-циклогексен в этих условиях не реагируют с метилдигидрорезорцином.

Строение дикетонов (IX) и (X) подтверждено данными ИК-спектров, как видно из таблицы (см. стр. 105).

Гетероаннулярное (трансоидное) расположение двойных связей в диеновых дикетонах (IX) и (X) подтверждается неспособностью этих соединений вступать в реакцию с малеиновым ангидридом, а также данными УФ-спектров поглощения (245 mμ), которые хорошо совпадают с данными (242 mμ), рассчитанными для этой системы по правилу Вудварда [3].

Окончательно строение диенового дикетона (X) было доказано его гидрированием в присутствии Pd-катализатора, причем удалось выделить в небольшом количестве описанный выше дикетон (III)

(X) → (H_2, Pd/$CaCO_3$) → (III)

Таким образом, гидрирование дикетона (X) частично идет в положение 1,2 по двойной связи в цикле.

Циклизация диеновых дикетонов (IX) и (X) проходит с трудом и ее удалось осуществить только в случае дикетона (X), при нагревании кото-

Формула вещества	Частота в $см^{-1}$	Формула вещества	Частота в $см^{-1}$
O, O	1714, 1736	CH_3, O, O	1698, 1729
CH_3, O, O	1705, 1739	CH_3, CH_3, O, O	1698, 1729
CH_3, CH_3, O, O	1696, 1731	CH_3, CH_3COO, O	1659, 1763
CH_3, $CNCH_2CH_2$, O, O	1697, 1731		

рого·с 50% по весу фосфорного ангидрида в вакууме при 150—160° удалось получить с небольшим выходом трициклический кетон (XI)

CH_3, CH_3, O, O (X) $\xrightarrow[150-160^\circ]{P_2O_5}$ CH_3, CH_3 (XI)

Осуществить циклизацию дикетона (IX) под влиянием фосфорного ангидрида совершенно не удалось; при этом он или возвращался неизмененным (в мягких условиях) или осмолялся.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 2-метилциклогексилиденэтилбромида (II). 2-Метил-1-этинилциклогексанол-1 был получен по ранее описанному методу в виде двух изомеров [4,5]: кристаллического с т. пл. 53—54° (α-изомер) и жидкого с т. кип. 77—78° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4780 (β-изомер). Каждый из этих изомеров отдельно гидрировался в присутствии Pd-катализатора и были получены, соответственно, α- и β-изомеры винилового спирта (I).

В 25 *г* β-изомера карбинола (I) (т. кип. 65—66° при 7 *мм*; n_D^{20} 1,4750) пропускали при 0° ток бромистого водорода до тех пор, пока привес не достиг 18 *г* (против 14,6 *г* от теорет.). Бромид промывали водой, раствором соды, разбавили эфиром и сушили два часа над поташом. После отгонки эфира и перегонки в вакууме получено 18,2 *г* 2-метилциклогексилиденэтилбромида (II) с т. кип. 66—68,5° (3 *мм*); n_D^{20} 1, 5205.

Аналогичным образом из 15 *г* α-изомера карбинола (I) (т. кип. 72—73° при 17 *мм*; n_D^{20} 1,4779) получено 12,8 *г* бромида (II) с т. кип. 74—76° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5190.

Получение дикетона (III). К раствору метилата натрия (1,8 *г* натрия в 30 *мл* абсолютного метанола) прибавили 10 *г* метилдигидрорезорцина, и смесь кипятили 15 мин. К охлажденному раствору прибавляли 18,2 *г* бромида (II), полученного из β-изомера карбинола (I), и смесь перемешивали 1 час. при 20° и 1 час. при 70°. После отгонки метанола в слабом вакууме остаток обработали водой и экстрагировали эфиром. Фильтрованием выделено 1,6 *г* непрореагировавшего метилдигидрорезорцина с т. пл. 205—208°. Эфирный экстракт промывали насыщенным раствором соды до получения бесцветных промывных вод, сушили сульфатом магния, эфир отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 13 *г* (55%) бициклического дикетона (III) с т. кип. 143—144° (2 *мм*); т. пл. 49—50° (из петролейного эфира)

Найдено %: C 77,24; 77,23; H 9,71; 9,84
$C_{16}H_{24}O_2$. Вычислено %: C 77,37; H 9,74

Аналогичным образом из 12,8 *г* 2-метилциклогексилиденэтилбромида (полученного из α-изомера карбинола I) получено 7,5 *г* дикетона (III) с т. пл. 49—50°, не давшего депрессии с предыдущим образцом.

Циклизация дикетона (III). Смесь 4 *г* дикетона (III) и 0,5 *г* фосфорного ангидрида нагревали в вакууме 100 *мм* при 110—120° в течение 15 мин. (до n_D^{20} 1,5440). Продукт охладили, обработали насыщенным раствором соды, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния и разогнали в вакууме. Получили 1,9 *г* 8,11-диметил-$\Delta^{4(12);13(14)}$-декагидрофенантрона-1 (IV) с т. кип. 155—156° (5 *мм*); $n_D^{26,5}$ 1,5392

Найдено %: C 83,74; 83,62; H 10,07; 9,99
$C_{16}H_{22}O$. Вычислено %: C 83,42; H 9,62

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 237—238° (из смеси спирта и диоксана)

Найдено %: C 64,68; 64,62; H 6,04; 6,01; N 14,15; 14,13
$C_{22}H_{26}O_4N_4$. Вычислено %: C 64,47; H 6,28; N 13,65

Получение 1-этинил-2-метил-Δ^2-циклогексенола-1 (VIII). 2-Метил-Δ^2-циклогексенон получался по методу, разработанному в нашей лаборатории [6], и имел т. кип. 58—59° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4850. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром, капельной воронкой и трубкой для пропускания газа, перегоняли 500 *мл* аммиака, пропускали при —70° в течение 5 мин. ток ацетилена, внесли мелкими кусочками 5,2 *г* лития и продолжали пропускать ацетилен до обесцвечивания раствора, а затем еще 1 час. К полученному ацетилениду лития в течение 15 мин. прибавляли раствор 55 *г* 2-метил-Δ^2-циклогексенона в 100 *мл* абсолютного эфира, продолжали перемешивание и пропускание ацетилена в течение 4 час., после чего внесли 50 *г* хлористого аммония, 100 *мл* эфира и продукт оставили на ночь для испарения аммиака. На другой день прибавили еще 200 *мл* эфира и обрабатывали реакционую смесь 100 *мл* воды. Эфирный слой отделили, водный слой экстрагировали эфиром, объединенные эфирные вытяжки нейтрализовали твердой двуокисью углерода, промывали водой и сушили сульфатом магния. После разгонки получили 58,2 *г* (85% от теорет.) 2-метил-1-этинил-Δ^2-циклогексенола-1 с т. кип. 88—89° (4 *мм*); n_D^{16} 1,5040

Найдено %: C 79,50; 79,60; H 8,99; 8,87
$C_9H_{12}O$. Вычислено %: C 79,41; H 8,88

Получение 2-метил-1-винил-Δ^2-циклогексенола-1 (VI). Раствор 5,6 *г* 2-метил-1-этинил-Δ^2-циклогексенола-1 в 30 *мл* спирта гидрировали в присутствии палладия на углекислом кальции. В течение 80 мин. поглотилось

954 *мл* водорода, раствор показал отрицательную пробу на ацетиленовый водород, и гидрирование было прервано (в расчете на 1 *мол* по теории требуется 900 *мл* водорода). Катализатор отфильтровали, спирт удалили в вакууме и после перегонки остатка в вакууме получили 4,5 *г* 2-метил-1-винил-Δ^2-циклогексенола-1 (VI) с т. кип. 70—71° (9 *мм*); n_D^{17} 1,4950

Найдено %: C 78,14; 78,05; H 10,10; 10,20
$C_9H_{14}O$. Вычислено %: C 78,21; H 10,21

Попытка конденсации 2-метил-1-винил-Δ^2-циклогексенола-1 (VI) с метилдигидрорезорцином через аллильный бромид. В раствор 7,7 *г* винилового спирта (VI) в 10 *мл* абсолютного эфира пропускали при —70° ток бромистого водорода до тех пор, пока привес не достиг 4,5 *г*. Выделившийся слой воды (0,9 *мл*) отделили, эфирный раствор промыли водой и сушили смесью поташа и сернокислого магния. Растворитель удалили в вакууме, и остаток (9,1 *г*, n_D^{18} 1,5600, сильное лакриматорное действие) без дальнейшей очистки пустили в конденсацию с метилдигидрорезорцином.

К раствору метилата натрия (0,8 *г* натрия в 12 *мл* метанола) прибавили 4,4 *г* метилдигидрорезорцина, и смесь кипятили 10 мин. К охлажденному раствору натриевого производного прибавили 7,8 *г* описанного выше бромида (n_D^{18} 1,5600); наблюдалось небольшое разогревание и выпадал бромистый натрий. Смесь перемешивали 2 часа при 20° и затем кипятили 1 час. При охлаждении выделилось 3,6 *г* метилдигидрорезорцина (т. пл. 200°). Продукт экстрагировали эфиром, промыли насыщенным раствором воды и сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток не закристаллизовался и при попытке перегнать в вакууме (нагревание до 70°) он полностью осмолился. Применение вместо бромистого водорода трехбромистого фосфора в петролейном эфире в присутствии поташа также не дало положительных результатов.

Получение дикетона (X). Смесь 4,5 *г* метилдигидрорезорцина, 5 *г* 2-метил-1-винил-Δ^2-циклогексенола-1 (VI) и спиртового раствора тритона B (полученного из 1 *г* хлористого триметилбензиламмония действием спиртового едкого кали с последующим фильтрованием и упариванием раствора до 1 *мл*) нагревали при перемешивании в течение 2 час. при 140—150°. Реакционную смесь разбавили 200 *мл* эфира и отфильтровали не вошедший в реакцию 2-метилциклогександион-1,3 (2,5 *г*, т. пл. 200°). Эфирный раствор промыли 5%-ным раствором едкого натра до получения бесцветных промывных вод и сушили над сернокислым магнием. Растворитель и непрореагировавший 2-метил-1-винил-Δ^2-циклогексенол-1 отогнали в вакууме (1 *г*, т. кип. 63—64° при 9 *мм*; n_D^{20} 1,4970), к остатку добавили 5 *мл* эфира и оставили кристаллизоваться. Получено 3,3 *г* (50%) бициклического диенового дикетона (X) с т. пл. 96,5—97° (из спирта). УФ-спектр: λ_{max} 245 mμ (ε_{10} 12400); ИК-спектр: 1696, 1729 *см*$^{-1}$ (частота CO)

Найдено %: C 77,88; 77,83; H 8,77; 8,97
$C_{16}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 78,00; H 9,00

При проведении реакции с этилатом натрия в качестве конденсирующего средства выход дикетона (X) падает до 25%, считая на взятый в реакцию виниловый спирт (VI). Полученный диеновый дикетон (X) не реагирует с малеиновым ангидридом при 20 ° в течение трех дней.

Циклизация дикетона (X.) Смесь 2 *г* дикетона (X) и 1 *г* фосфорного ангидрида нагревали в вакууме 100 *мм* при 150—160° в течение 5 мин. Реакционную смесь охладили, обработали насыщенным раствором соды, экстрагировали эфиром и сушили над сернокислым магнием. При перегонке получено 0,3 *г* густого желтого масла с т. кип. 140—150° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5610, из которого было получено 40 *мг* 2,4-динитрофенилгидразона

8,11-диметил-$\Delta^{7,4(12);13(14)}$-октагидрофенантрона-1 (XI) с т. пл. 235—236° (из смеси спирта и диоксана)

Найдено %: N 13,9; 14,1
$C_{22}H_{24}O_4N_4$. Вычислено %: N 13,8

Попытки циклизации дикетона (X) нагреванием с 10% по весу фосфорного ангидрида при 120—150° или с 50% фосфорного ангидрида при 120—140° не дали положительных результатов; большая часть дикетона возвращалась обратно.

Гидрирование дикетона (X). 1 *г* дикетона (X) в 15 *мл* спирта и 5 *мл* диоксана гидрировали в присутствии окиси платины. В течение 1 часа поглотилось 162 *мл* водорода (против 182 *мл* водорода, считая на 2 *мол*), и гидрирование прекратилось. Катализатор отфильтровали, растворитель отогнали в вакууме, остаток разбавили 3 *мл* петролейного эфира и оставили кристаллизоваться. Получено 20 *мг* дикетона (III) с т. пл. 46—47°, не давшего депрессии с образцом, полученным выше. В маточном растворе осталось некристаллизующееся масло, которое дальше не исследовалось.

Получение Δ^2-циклогексенона [7]. 1. Этиленкеталь α-хлорциклогексанона. Смесь 300 *г* α-хлорциклогексанона, 159 *г* этиленгликоля, 1,5 *г* *p*-толуолсульфокислоты и 700 *мл* бензола кипятили при перемешивании с обратным холодильником, снабженным водоотделителем. В течение 5 час. отделилось 45 *мл* воды (теорет. 46 *мл*) и дальнейшее водоотделение практически прекратилось. Смесь охладили, перемешивали 5 мин. с 5 *г* соды, фильтровали и отгоняли бензол на водяной бане, под конец в вакууме. Получено 405 *г* этиленкеталя α-хлорциклогексанона, который без очистки подвергался дигидрохлорированию.

2. Этиленкеталь Δ^2-циклогексенона. К смеси 120 *г* порошкообразного едкого кали в 220 *мл* диэтиленгликоля прибавляли 130 *г* описанного выше хлоркеталя в 30 *мл* метанола, и смесь подвергали перегонке, постепенно нагревая при перемешивании до 240° (баня). Когда при 240° отгонка практически прекратилась, включили вакуум (~100 *мм*) и отогнали остатки летучих веществ и часть диэтиленгликоля. Дистиллат разбавили 150 *мл* воды, отделили нижний слой, а верхний слой экстрагировали эфиром. Объединенный экстракт сушили сернокислым магнием, фильтровали и перегоняли из колбы с елочным дефлегматором, собирая фракцию 72—75° при 11 *мм* (77 *г*). Низкокипящую фракцию (до 72° при 11 *мм*) присоединяли к следующему опыту по отщеплению хлористого водорода. Таким образом, из 520 *г* α-хлорциклогексанона получили после первой разгонки 424 *г* этиленкеталя Δ^2-циклогексенона с т. кип. 64—69° (10 *мм*). При вторичной разгонке выделено 356 *г* (65%, считая на хлорциклогексанон) чистого кеталя с т. кип. 68—69° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4800 и 42 *г* головной фракции с т. кип. 64—68° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4770.

3. Δ^2-Циклогексенон. Смесь 111 *г* этиленкеталя Δ^2-циклогексенона и 90 *мл* 5%-ной соляной кислоты нагревали при перемешивании на водяной бане до образования гомогенного раствора (~5 мин.). После охлаждения продукт нейтрализовали при перемешивании насыщенным раствором бикарбоната натрия и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили сульфатом магния; эфир отогнали и после разгонки остатка в вакууме получили 62,4 *г* (83%) Δ^2-циклогексенона с т. кип. 61—63° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4880.

Получение 1-этинил-Δ^2-циклогексенола-1 (VII). Проводилось аналогично получению карбинола (VIII) конденсацией ацетиленида лития (из 7,5 *г* Li) и Δ^2-циклогексенона (56,4 *г*) в жидком аммиаке при —70°. После обычной обработки получено 33,7 *г* (48%) 1-этинил-Δ^2-циклогексенола-1 (VII) с т. кип. 86—88° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4990

Найдено %: C 77,89; 77,97; H 8,56; 8,57
$C_8H_{10}O$. Вычислено %: C 78,65; H 8,25

Полученный карбинол очень нестоек, легко окисляется, при перегонке частично дегидратируется и осмоляется.

Получение 1-винил-Δ^2-циклогексенола-1 (V). 24,3 *г* 1-этинил-Δ^2-циклогексенола-1 в 40 *мл* спирта гидрировали в присутствии палладия на углекислом кальции. В течение 5 час. поглотилось 4,9 *л* водорода, и гидрирование было прервано (отрицательная ацетиленовая проба; теорет. требуется 4,8 *л* водорода, считая на 1 *мол*). Катализатор отфильтровали, растворитель отогнали в вакууме и после перегонки получили 20,5 *г* 1-винил -Δ^2-циклогексенола-1 (V) с т. кип. 77—78,5° (17 *мм*); n_D^{25} 1,4890

Найдено %: C 77,06; 77,22; H 9,94; 9,99
$C_8H_{12}O$. Вычислено %: C 77,37; H 9,74

Получение дикетона (IX). Проводилось аналогично получению дикетона (X), исходя из 5 *г* 1-винил-Δ^2-циклогексенола-1 и 4,9 *г* метилдигидрорезорцина (нагревание 5 час. при 150—160°). Обратно возвратилось 1,2 *г* метилдигидрорезорцина. Разгонкой продукта реакции получено 4,6 *г* вещества, т. кип. 151—153° (2 *мм*); n_D^{26} 1,5370, которое при длительном стоянии частично закристаллизовалось. Выделено 2,3 *г* дикетона (IX), т. пл. 98—99° (из спирта)

Найдено %: C 77,21; 77,42; H 8,66; 8,74
$C_{15}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 77,54; H 8,67

При нагревании в вакууме в присутствии 15% по весу фосфорного ангидрида при температурах от 120 до 150° полученный дикетон (IX) либо возвращается обратно, либо осмоляется.

Попытка конденсации 1-винилциклогексан-1-ола с метилдигидрорезорцином. К раствору алкоголята натрия, приготовленному из 0,09 *г* натрия и 0,9 *мл* спирта, прибавили 5 *г* 1-винилциклогексан-1-ола, 5 *г* метилдигидрорезорцина и смесь нагревали 2 часа при 140—150° и затем 4 часа при 170—180°. Выделения воды не наблюдалось. Смесь охладили, разбавили эфиром и отфильтровали 4,5 *г* непрореагировавшего метилдигидрорезорцина с т. пл. 206—208°. Эфирный фильтрат промыли 5%-ным раствором едкого натра (до бесцветных промывных вод), затем водой и сушили сульфатом магния. После перегонки получили 4,2 *г* исходного винилциклогексанола с т. кип. 62—64° (7 *мм*); $n_D^{14,5}$ 1,4800.

Аналогичные результаты получены в присутствии тритона В (10 час. 150—180°).

ВЫВОДЫ

1. Осуществлена новая конденсация винилцикленолов с циклическими 1,3-дикетонами, которая проходит по типу реакции Михаэля с присоединением β-дикетона к свободной винильной группе.
2. Строение полученных соединений подтверждено ИК- и УФ-спектрами поглощения.
3. Осуществлена циклизация бициклических дикетонов (III) и (X) в соответствующие трициклические кетоны (IV) и (XI).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назарова, С. Н. Ананченко и И. В. Торгов, Ж. общ химии 26, 819 (1956).
2. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов и Г. В. Александрова, Ж. общ. химии 26, 1482 (1956).
3. Л. Физер и М. Физер, Химия природных соединений фенантренового ряда, Госхимиздат, М., 1953, стр. 180.
4. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, Ж. общ. химии 26, 1186 (1956).
5. J. D. Billimoria, J. Chem. Soc. 1953, 2626.
6. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, И. В. Торгов и С. Н Ананченко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 889.
7. H. W. Wanzlick, J. Gollmer, H. Milz, Ber. 88, 69 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

Н. И. ШУЙКИН, Н. Г. БЕКАУРИ и Т. С. ШАКАРАШВИЛИ

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ н. ГЕКСАДЕКАНА В ПРИСУТСТВИИ ГУМБРИНА

Вопросам контактно-каталитических превращений нормальных алканов на различных катализаторах при повышенных температуре и давлении водорода посвящено несколько работ [1—7]. Но исследованию превращений высокомолекулярных нормальных алканов, входящих в состав керосино-газойлевой фракции нефти, начиная с n-$C_{11}H_{24}$ и выше, пока отведено недостаточно внимания.

Нами были исследованы превращения н.гексадекана в присутствии гумбрина как природного, так и активированного. Для подавления агрессивного действия гумбрина, проявляющегося в образовании газов, опыты проводились в присутствии хлористого цинка (20%), нанесенного на активированный гумбрин, при температурах 450 и 400°. Впервые было показано, что превращения н.гексадекана в условиях повышенных температуры и давления водорода в контакте с природным и активированным гумбрином идут почти одинаково, тогда как действие активированного гумбрина, пропитанного раствором хлористого цинка (20%); резко отличается от действия одного гумбрина; в этом случае приблизительно в 3 раза уменьшается образование газов крекинга и заметно увеличивается выход легкокипящей фракции (до 100°), состоящей в основном из изомерных алканов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Природный гумбрин был доставлен из шахты № 1 «Тетра» с глубины 30 *м* месторождения близ села Гумбри Грузинской ССР. В табл. 1 показаны состав природного и активированного гумбрина и их свойства.

Таблица 1

Состав и свойства природного и активированного гумбрина

Гумбрин	Состав гумбрина в %						Потери при прокаливании	pH водной вытяжки	Удельная поверхность в $м^2/г$ *
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	TiO_2			
Природный	67,17	15,80	4,27	1,85	1,60	0,28	9,90	8,1	78
Активированный	86,98	4,14	0,56	1,27	1,33	0,41	5,54	6,8	260

* Удельная поверхность катализаторов была определена Л. М. Феофановой, за что авторы выражают ей благодарность.

Природный гумбрин измельчался и просеивался через сито. Отбирались частицы, которые проходили в отверстия величиной 90—100 меш и задерживались на сите 120 меш. После предварительной сушки при 150° гумбрин прессовался в таблетки величиной 4 × 5 *мм*, которые сушились при 200° в течение 4—5 час., после чего прокаливались в муфельной печи при 550° в течение 2 час.

Перед активацией природный гумбрин просеивался и обрабатывался 20%-ной соляной кислотой при перемешивании и кипячении в течение 6 час. Затем он промывался водой до удаления ионов хлора, сушился при 150° и прессовался в таблетки. Последние пропитывались 20%-ным водным раствором хлористого цинка, взятым из расчета получения контакта с содержанием 20% $ZnCl_2$. Затем таблетки сушились при 180° в течение 5 час.

Исходный н. гексадекан обладал следующими свойствами: т. кип. 282—283° (736 *мм*); d_4^{20} 0,7735; n_D^{20} 1,4346: т. заст. 15,5°; анилиновая точка 94,4°; найдено *MR* 76,32; вычислено *MR* для $C_{16}H_{34}$ 76,98.

Результаты опытов

Опыты проводились на установке проточного типа [4] в атмосфере водорода при давлении 30 *атм*; объем катализатора 100 *мл*. Температура опытов 450°, за исключением опыта № 4, который проводился при 400°; объемная скорость 0,5 час.$^{-1}$, соотношение $H_2 : n\text{-} C_{16}H_{34} = 3 : 1$. Для каждого опыта бралось 100 *г* вещества, а в опыт № 2 было взято 120 *г* н. гексадекана. Свойства полученных катализатов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты превращений н. гексадекана на различных катализаторах при 450 и 400°

№ опыта	Катализатор	Выход катализатов в %	Свойства катализаторов				Содержание фракции с т. кип. до 100° в %	Содержание газов в %		Содержание кокса в %
			d_4^{20}	n_D^{20}	т. заст. в °С	содержание ароматических углеводородов в объемн. %		H_2	C_nH_{2n+2}	
1	Гумбрин природный	86,3	0,7490	1,4285	0	8	15,5	91,4	8,6	3,3
2	Гумбрин активированный	85,3	0,7612	1,4327	−2	10	19,9	88,5	11,5	2,2
3	$ZnCl_2$ на активированном гумбрине	90,8	0,7096	1,4140	−13	5	48,7	95,40	4,6	3,2
4*	$ZnCl_2$ на активированном гумбрине	89,7	0,7073	1,4040	−8	2,5	32,5	96,40	3,6	5,4

* Опыт проводился при 400°.

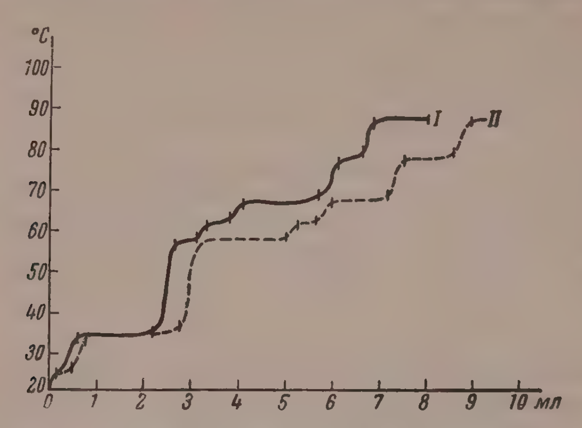
Таблица 3

Характеристика фракций, кипящих до 100° и выше, выделенных из катализатов н.гексадекана

№ опыта	Катализатор	Количество катализата, взятого в разгонку, в *г*	Фракции, кипящие до 100°				Фракции, кипящие выше 100°				
			выход в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}	т. заст. в °С	анилин. точка	выход в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}	т. заст. в °С
1	Гумбрин природный	78	8,2	1,3690	0,6414	−62	62,5	68	1,4363	0,7744	5,5
2	Гумбрин активированный	96,6	9,6	1,3718	0,6440	−65	62,8	84,5	1,4360	0,7743	7,0
3	$ZnCl_2$ на активированном гумбрине	73,5	35,8	1,3628	0,6481	−70,5	67,1	34,7	1,4370	0,7746	2,0
4*	$ZnCl_2$ на активированном гумбрине	72,8	33,1	1,3550	0,6388	−68	65,0	39,0	1,4320	0,7670	7,0

* Опыт проводился при 400°.

Как видно из табл. 2, в катализатах, полученных в опытах № 3 и 4, резко увеличивается содержание легкой фракции, кипящей до 100°, уменьшается образование газов и ароматических углеводородов, что, по-видимому, следует приписать влиянию $ZnCl_2$. Эти данные, кроме того, показывают, что чистый гумбрин (природный и активированный) способен вызывать гидрокрекинг нормальных алканов, в результате чего образуется большее количество газов и легкокипящих изомерных алканов.



Кривая разгонки парафиновых углеводородов, кипящих до 100°, катализатов *I* и *II*

Полученные катализаты после определения физико-химических свойств разгонялись на колонке эффективностью в 75 теоретических тарелок. Характеристика выделенных фракций дана в табл. 3. Из таблицы следует, что как по выходам, так и по свойствам фракции, полученные на гумбри-

Таблица 4

Индивидуальные алканы, выделенные из фракции, кипящей до 100°

Катализатор	Гумбрин природный	Гумбрин активированный	$ZnCl_2$ на активированном гумбрине	$ZnCl_2$ на активированном гумбрине
Температура опыта в °С	450	450	450	400
В разгонку при 741 *мм* взято в *г*	8,0	9,3	35,0	32,4
Выделено в *г*				
Изопентан, т. кип. 26,5°; d_4^{20} 0,6185; n_D^{20} 1,3530	0,2	0,5	5,3	4,7
н.Пентан, т. кип. 34,5°; d_4^{20} 0,6250; n_D^{20} 1,3570	2,0	2,3	6,2	5,4
2-Метилпентан, т. кип. 58,5°; d_4^{20} 0,6495; n_D^{20} 1,3710	0,5	1,8	3,5	3,2
3-Метилпентан, т. кип. 62,0°; d_4^{20} 0,6585; n_D^{20} 1,3755	0,5	0,5	3,5	2,5
н.Гексан, т. кип. 67,5°; d_4^{20} 0,6515; n_D^{20} 1,3740	2,0	1,5	6,0	6,2
2,4-Диметилпентан, т. кип. 78,3°; d_4^{20} 0,6694; n_D^{20} 1,3788	0,5	1,2	2,3	—
3-Метилгексан, т. кип. 90°; d_4^{20} 0,6844; n_D^{20} 1,3875	—	—	2,5	2,0
2-Метилгексан, т. кип. 88°; d_4^{20} 0,6759; n_D^{20} 1,3819	1,5	0,5	3,0	2,5
н.Гептан, т. кип. 98,4°; d_4^{20} 0,6837; n_D^{20} 1,3877	—	—	1,0	3,5

не, содержащем 20% $ZnCl_2$, значительно отличаются от фракций, выделенных из катализатов, полученных в контакте с чистым гумбрином. Легкие фракции были разогнаны на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок. Выделенные индивидуальные алканы идентифицирова лись по

температурам кипения, удельным весам, показателям преломления и по данным спектрального анализа (см. табл. 4). Кривые разгонки представлены на фигуре (см. стр. 112).

Из данных табл. 4 следует, что в результате контактно-каталитических превращений н.гексадекана при температурах 400—450° и давлении 30 *атм* водорода идет гидрокрекинг этого углеводорода, сопровождающийся частичной изомеризацией образующихся продуктов. Эти превращения можно представить следующей схемой:

$$CH_3-(CH_2)_6-CH_2-CH_2-(CH_2)_6-CH_3 \xrightarrow{H_2} 2CH_3-(CH_2)_5-CH_2-CH_3 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2} CH_4 + CH_3-(CH_2)_5-CH_3 \longrightarrow \begin{cases} C-C(C)-C-C(C)-C \\ C-C(C)-C-C-C-C \\ C-C-C(C)-C-C-C \end{cases}$$

$$\downarrow H_2$$

$$CH_4 + CH_3-(CH_2)_4-CH_3 \longrightarrow \begin{cases} C-C(C)-C-C-C \\ C-C-C(C)-C-C \end{cases}$$

$$\downarrow H_2$$

$$CH_4 + CH_3-(CH_2)_3-CH_3 \longrightarrow C-C(C)-C-C$$

Фракции, выкипающие выше 100°, подвергались хроматографической адсорбции на активированном силикагеле. Десорбированная смесь ароматических углеводородов обрабатывалась пикриновой кислотой. Выделены пикраты, для которых определены температуры плавления. Свойства полученных ароматических углеводородов и рафинатов см. в табл. 5.

Таблица 5

Свойства ароматических углеводородов и рафината (алканов), выделенных из части катализата с т. кип. выше 100°

№ по пор.	Катализатор	Взято для хроматографир. в г	Ароматические углеводороды						Рафинат (алканы)			
			колич. в г	n_D^{20}	d_4^{20}	т. кип., при 752 *мм* в °C	пикраты: колич. в г	пикраты: т. пл. в °C	кол. в г	n_D^{20}	d_4^{20}	т. заст. в °C
1	Гумбрин природный	60,5	7,7	1,5005	0,8879	217—245	0,08	108	50,9	1,4330	0,7711	9,5
2	Гумбрин активированный	73,0	5,7	1,4975	0,8744	237—273	0,06	107	63,7	1,4336	0,7718	10
3	$ZnCl_2$ на активированном гумбрине	33,0	2,5	1,4935	0,8716	230—263	0,05	114	27,9	1,4320	0,7639	6,5
4	* $ZnCl_2$ на активированном гумбрине	38,0	1,6	1,4926	0,8709	223—257	0,02	113	34,6	1,4320	0,7701	12,0

* Опыт проводился при 400°.

Образование ароматических углеводородов показывает, что превращение н. гексадекана сопровождается реакцией дегидроциклизации, которая в присутствии природного гумбрина выражена сильнее.

Полученные рафинаты подвергались обработке мочевиной для выделения нормальных алканов из смеси с изоалканами. Характеристика выде-

Таблица 6

Характеристика смеси нормальных и изоалканов, кипящих выше 100°

Катализатор	Количество рафината, взятого для экстрактивной кристаллизации с мочевиной	Смесь нормальных алканов					Смесь изоалканов					
		кол. в г	n_D^{20}	d_4^{20}	т. заст. в °C	степень превращения в %	колич. в г	n_D^{20}	d_4^{20}	анилиновая точка	т. застывания в °C	т. кип. в °C при 750 мм
Гумбрин природный	50,0	42,0	1,4340	0,7728	14,5	58	4,40	1,4355	0,7761	93,0	—73	254—274
Гумбрин активированный	62,5	41,7	1,4340	0,7727	15	58,3	10,50	1,4368	0,7796	92,0	—59	250—270
$ZnCl_2$ на активированном гумбрине	36,7	20,0	1,4342	0,7718	14,5	80	13,84	1,4330	0,7717	91,5	—61	250—272
* $ZnCl_2$ на активированном гумбрине	37,1	27,5	1,4340	0,7726	14,5	72,5	4,61	1,4328	0,7714	91,3	—63	256—275

* Опыт проводился при 400°.

ленных смесей дана в табл. 6. Данные табл. 6 показывают, что степень превращения н. гексадекана на гумбрине, пропитанном хлористым цинком (20%), является наибольшей. Характерно, что в продуктах гидрогенолиза цетана не найдено нормальных алканов состава выше C_7. В катализатах не были также найдены цикланы, бензол и его ближайшие гомологи.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы контактно-каталитические превращения н.гексадекана при 450° и давлении водорода 30 *атм* на гумбрине (природном и активированном и на гумбрине, содержащем 20% $ZnCl_2$, при 400 и 450°.

2. В присутствии природного и активированного гумбрина степень превращения н. гексадекана составляет 58%, а в присутствии активированного гумбрина, содержащего 20% $ZnCl_2$, достигает 80%.

3. В процессе превращения н. гексадекана основной реакцией является его гидрокрекинг, сопровождающийся образованием продуктов изомеризации. Одновременно с гидрокрекингом протекают реакции дегидроциклизации с образованием высококипящих ароматических углеводородов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Институт химии им. П. Г. Меликишвили
АНГруз ССР

Поступило
17.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, А. П. Мещерякова и Д. Н. Андреев, Ж. общ. химии, 5, 972 (1935).
2. А. Д. Петров и М. А. Чельцова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5—6, 1033 (1938).
3. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 879.
4. Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков и Н. Г. Бердникова, Докл. АН СССР, 89, 1029 (1953).
5. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, отд. хим. н. 1956, 352.
6. V. Haensel, G. R. Donaldson, Ind. Eng. Chem. 43, 9, 2102 (1952).
7. F. G. Ciapetta, I. B. Hunter, Ind. Eng. Chem. 45, 147 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

В. И. СТАНКО и А. Ф. ПЛАТЭ

СИНТЕЗ 1,1-ДИЦИКЛОПЕНТИЛЭТАНА И 1,2-ДИЦИКЛОПЕНТИЛПРОПАНА НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

До настоящего времени остается открытым вопрос о возможном присут-вии в нефтях углеводородов с двумя или бо́льшим числом неконденси-ованных пятичленных циклов. Поэтому нам представлялось интересным интезировать в качестве эталонов новые представители рядов углеводо-одов $C_5H_9—CH(R)—C_5H_9$ и $C_5H_9—CH(R)—CH_2—C_5H_9$, изомерных угле-одородам ряда $C_5H_9—(CH_2)_n—C_5H_9$. Синтез некоторых представите-ей последнего ряда был нами описан ранее [1,2]. Что же ка-ается углеводородов ряда дициклопентилалкилметана и ряда дицикло-ентилалкилэтана, то они в литературе не описаны. При получении ука-анных ниже углеводородов мы исходили, так же как и в предыдущих лучаях, из циклопентадиена.

Для получения 1,1-дициклопентилэтана мы сперва попытались исполь-овать магнийорганический синтез и хотели, исходя из магния, Δ^2-цикло-ентенилхлорида и этилацетата получить ди-(Δ^2-циклопентенил)-ме-илкарбинол, а затем превратить его в насыщенный углеводород по сле-ующей схеме:

$$H_3—C(=O)—OC_2H_5 + 2Mg + 2\,C_5H_7—Cl \rightarrow C_5H_7—C(OH)(CH_3)—C_5H_7 \rightarrow C_5H_9—C(OH)(CH_3)—C_5H_9 \xrightarrow{-H_2O}$$

$$[C_5H_9—C(CH_3)=C_5H_8] \xrightarrow{H_2} C_5H_9—CH(CH_3)—C_5H_9$$

Δ^2-Циклопентенилхлорид является вторичным галоидопроизводным иклической структуры, но, поскольку в этом соединении атом хлора аходится в аллильном положении, в ряде реакций он ведет себя анало-ично хлористому (или бромистому) аллилу. Хотя известно, что в обыч-ых условиях проведения реакции Гриньяра хлористый (или бромистый) ллил легко образует диаллил, однако при большом избытке магния и ильном разбавлении Гильману и Мак-Глемфи [3] удалось получить ал-илмагнийбромид с выходом до 80—90%. Используя аналогичную мето-ику Хензе, Аллен и Лесли [4] из аллилмагнийбромида и этилового эфира ропионовой кислоты получили соответствующий третичный спирт с вы-одом 66%. Из бромистого аллила, магния и сложных эфиров двуоснов-ых кислот Куришко [5], работая по методу Яворского [6], получил вутретичные гликоли с выходом более 50%. Однако при взаимодействии Δ^2-циклопентенилхлорида с магнием и этилацетатом как по методу Явор-

ского, так и при попытке получить гриньяров реактив по Гильману основным продуктом реакции оказался ди-Δ^2-циклопентенил, выход которого составлял 37—74%, причем максимальный выход был получен при прибавлении к реакционной смеси Cu_2Cl_2. Что касается ожидаемого продукта реакции, а именно ди-(Δ^2-циклопентенил)-метилкарбинола, то его удавалось выделить в количестве не более 5%, независимо от условий проведения опытов и от соотношения компонентов. Замена магния на алюминий [7] привела лишь к осмолению реакционной смеси; такое же осмоление наблюдалось при большом избытке этилацетата. Таким образом Δ^2-циклопентенилхлорид обладает более ярко выраженной способность к сдваиванию [с образованием ди-(Δ^2-циклопентенила], чем хлористы аллил. Полученный при изучении описанной выше реакции ди-(Δ^2-циклопентенил) был прогидрирован до дициклопентила, а последний бы подвергнут тщательной очистке.

Поскольку изложенный выше путь синтеза 1,1-дициклопентилэтан не привел к положительным результатам, мы решили получить его исход из метилциклопентилкетона, который был синтезирован действием хлористого ацетила на циклопентен — продукт избирательной гидрогенизаци циклопентадиена [8]. Из метилциклопентилкетона 1,1-дициклопентилэтан был получен двумя способами: первый заключался в том, что метилциклопентилкетон гидрировался в соответственный спирт, последни превращался в бромид, а взаимодействием 1-бром-1-циклопентилэтан с магнием и Δ^2-циклопентенилхлоридом был получен непредельны углеводород 1-(Δ^2-циклопентенил)-1-циклопентилэтан, который в результате гидрогенизации был превращен в 1,1-дициклопентилэтан:

$$C_5H_9-CO-CH_3 \xrightarrow{H_2} C_5H_9-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HBr} C_5H_9-CH(Br)-CH_3 \xrightarrow[C_5H_7-Cl]{Mg}$$

$$C_5H_9-CH(CH_3)-C_5H_7 \xrightarrow{H_2} C_5H_9-CH(CH_3)-C_5H_9$$

Выход, считая на 1-бром-1-циклопентилэтан, составил 21%. Согласн второму способу из метилциклопентилкетона и циклопентадиена по Тил был получен циклопентилметилфульвен, гидрогенизацией которого, бе его предварительного выделения, был получен 1,1-дициклопентилэта с выходом 9%, считая на метилциклопентилкетон:

$$C_5H_9-CO-CH_3 + H_2C{<}C_4H_4 \rightarrow C_5H_9-C(CH_3)={<}C_4H_4 \xrightarrow{H_2} C_5H_9-CH(CH_3)-C_5H_9$$

Синтез 1,2-дициклопентилпропана был осуществлен по следующе схеме:

$$C_5H_6 \xrightarrow{H_2} C_5H_8 \xrightarrow{HBr} C_5H_9Br \xrightarrow[CH_2=CHCH_2Cl]{Mg} C_5H_9-CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{HBr}$$

$$C_5H_9-CH_2-CH(Br)-CH_3 \xrightarrow[C_5H_7-Cl]{Mg} C_5H_9-CH_2-CH(CH_3)-C_5H_7 \xrightarrow{H_2}$$

$$\longrightarrow C_5H_9-CH_2-CH(CH_3)-C_5H_9$$

На стадии взаимодействия 2-бром-1-циклопентилпропана с магнием и Δ^2-циклопентенилхлоридом, наряду с 1-(Δ^2-циклопентенил)-2-циклопенти

ропаном (55,5%), образовалось 14,5% смеси аллилциклопентана и пропенилциклопентана, аналогично тому случаю, который наблюдался нами ранее [2]. Выход 1,2-дициклопентилпропана составил 40,5% от теорет., считая на 2-бром-1-циклопентилпропан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез (Δ^2-циклопентенил)-метилкарбинола. Из целого ряда проведенных опытов ниже дано описание одного опыта. К 40 *г* (1,65 *г-атома*) магния в 400 *мл* эфира в двухлитровой колбе была постепенно добавлена смесь 75 *г* (0,85 *мол*) этилацетата и 174 *г* (1,78 *мол*) Δ^2-циклопентенилхлорида в 600 *мл* абсолютного эфира. После стояния в течение ночи смесь нагревалась на водяной бане до кипения в течение 3 час. и при охлаждении колбы смесью льда и соли содержимое колбы разлагалось водой, а затем %-ной серной кислотой. Эфирный раствор был промыт водой, раствором соды, снова водой, высушен поташом и после отгонки эфира остаток был перегнан в вакууме, причем было выделено две фракции. Фракция I с т. кип. 63—66° (12 *мм*) (70 *г*, 60%) была перегнана на колонке* и из нее было выделено 58 *г* ди-(Δ^2-циклопентенила) со следующими свойствами: т. кип. 65,6°(14 *мм*); n_D^{20} 1,4941; d_4^{20} 0,9072. Литературные данные [9]: т. кип. 54° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4939; d_4^{20}0,9086. Фракция II с т. кип. 113—122° (6 *мм*), которая была получена в количестве 22 *г*, отвечала ди-(Δ^2-циклопентенил)-метилкарбинолу. Широкие фракции с указанной выше температурой кипения, полученные в разных опытах, были объединены и подвергнуты очистке, которая оказалась трудной, поскольку хроматография на окиси алюминия не дала положительных результатов (наблюдалось постепенное понижение показателя преломлений с 1,5183 до 1,5113), а при попытке перегнать препарат на колонке происходила дегидратация ди-(Δ^2-циклопентенил)-метилкарбинола и осмоление образующегося непредельного углеводорода. Поэтому пришлось ограничиться многократной перегонкой с дефлегматором, в результате которой из 23 *г* (15%) широкой фракции после пяти перегонок было получено 6 *г* ди-(Δ^2-циклопентенил)-метилкарбинола со следующими константами: т. кип. 104,5—105,9° (3—3,5 *мм*); n_D^{20} 1,5121; d_4^{20} 1,0014; найдено *MR* 53,37; вычислено для $C_{12}H_{18}O$ F_2 *MR* 53,80.

Найдено %: C 81,30; H 9,9
$C_{12}H_{18}O$. Вычислено %: C 80,90; H 10,1

Получение дициклопентила. Ди-(Δ^2-циклопентенил) из разных опытов, в количестве 120 *г*, был прогидрирован на холоду с 25 *г* скелетного никеля в растворе 180 *мл* этилового спирта в автоклаве при давлении 70—80 *атм*. После разгонки на колонке было получено 104 *г* дициклопентила с т. кип. 189,5÷189,7° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4650.

Полученный углеводород был разделен на две равные части и с целью контроля подвергнут очистке двумя разными путями. Одна порция была дважды очищена при помощи хроматографической адсорбции на силикагеле. После первого пропускания через колонку с 50 *г* силикагеля было отобрано 40 *г* углеводорода с n_D^{20} 1,4645. После повторного пропускания через колонку со свежей порцией силикагеля (40 *г*) из этих 40 *г* было отобрано 30 *г* с n_D^{20} 1,4643 и температурой замерзания —35,5÷—35,7°. Вторая порция дициклопентила была дважды перекристаллизована из перегнанного на колонке диэтилового эфира при —45÷—50°. После первой перекристаллизации углеводород имел температуру замерзания —36,3÷—36,4° и n_D^{20} 1,4647. После второй перекристаллизации константы были сле-

* Как в этом, так и в последующих опытах применялись колонки эффективностью 40—50 теоретических тарелок с медной насыпной насадкой.

дующие: температура замерзания —33,5÷—35,6°; n_D^{20} 1,4643. Таким образом, перекристаллизация дала примерно такие же результаты, как и хроматографическая адсорбция.

Поскольку обе порции имели одинаковые температуры замерзания и одинаковые показатели преломления, они были соединены вместе, углеводород был перегнан на колонке и дополнительно подвергнут хроматографической адсорбции на 20 *г* силикагеля. Свойства полученного дициклопентила оказались следующие: т. кип. 189,5—189,7° (750 *мм*); n_D^{20} 1,46429; d_4^{20} 0,8656; найдено *MR* 44,02; вычислено для $C_{10}H_{18}$ *MR* 43,98; температура замерзания —35,5÷—35,6°.

Литературные данные: температура замерзания —35,360° [10]; т. кип. 188° (765 *мм*); n_D^{20} 1,4648; d_4^{20} 0,8669 [9].

Синтез 1,1-дициклопентилэтана. Частичным гидрированием циклопентадиена был получен циклопентен [9], взаимодействием которого с хлористым ацетилом [11] был получен с выходом 41% метилциклопентилкетон со следующими константами; т. кип. 157,5—158,0° (749 *мм*); n_D^{20} 1,4432; d_4^{20} 0,9161. Литературные данные [11]: т. кип. 158—159,9°; n_D^{20} 1,4435; d_4^{20} 0,9172. Далее синтез 1,1-дициклопентилэтана проводился двумя способами, А и Б.

Способ А. 1-Циклопентилэтанол-1 был получен гидрированием 60 *г* метилциклопентилкетона над 25 *г* скелетного никеля при 140—150° и начальном давлении 85—90 *атм*. После обработки концентрированным раствором семикарбазида для освобождения от следов кетона 1-циклопентилэтанол-1 был перегнан в вакууме. Его свойства: т. кип. 160—162° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 0,9189; найдено *MR* 33,70; вычислено для $C_7H_{14}O$ *MR* 33,94.

1-Бром-1-циклопентилэтан был получен при действии смеси 230 *г* бромистоводородной и 180 *г* серной кислот при 0° на 80 *г* 1-циклопентилэтанола-1. Реакционная смесь была оставлена при комнатной температуре на 12 час., после чего нагрета на водяной бане в течение 2 час. После промывки верхнего слоя охлажденной до 0° концентрированной серной кислотой (два раза по 50 *мл*), бромид был промыт водой, содой и снова водой и высушен над сернокислым натрием. Выход 1-бром-1-циклопентилэтана составил 36 *г* (39%); т. кип. 49—50° (7,5 *мм*); n_D^{20} 1,4878; d_4^{20} 0,2628; найдено *MR* 40,37; вычислено для $C_7H_{13}Br$ *MR* 40,10.

1-(Δ^2-циклопентенил)-1-циклопентилэтан. Из 36 *г* (0,2 *мол*) 1-бром-1-циклопентилэтана и 5 *г* (0,21 *г-атома*) магния в 200 *мл* абсолютного эфира был получен реактив Гриньяра, к которому было прибавлено 19 *г* (0,18 *мол*) Δ^2-циклопентенилхлорида в 50 *мл* абсолютного эфира. После обычной обработки было получено 10 *г* углеводородной фракции, из которой был выделен 1-(Δ^2-циклопентенил)-1-циклопентилэтан со следующими константами: т. кип. 96,5—97° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4855; d_4^{20} 0,8988; найдено *MR* 51,95; вычислено для $C_{12}H_{20}F$ *MR* 51,65.

После гидрирования выделенного непредельного углеводорода на холоду при 75—80 *атм* водорода в присутствии скелетного никеля был получен 1,1-дициклопентилэтан, который был очищен при помощи хроматографической адсорбции над 15 *г* силикагеля, перегнан на колонке и вновь пропущен над 10 *г* силикагеля. Получено 7 *г* (21%, считая на 1-бром-1-циклопентилэтан) дициклопентилэтана со следующими свойствами: т. кип. 102,0—102,5° (14 *мм*), n_D^{20} 1,47387; d_4^{20} 0,8792; найдено *MR* 53,09; вычислено для $C_{12}H_{22}$ *MR* 53,21.

Найдено %: C 86,72; 86,80: H 13,14; 13,10
$C_{12}H_{22}$. Вычислено %: C 86,75; H 13,25

Способ Б. 38 *г* метилциклопентилкетона было сконденсировано по Тиле [12] с 20 *г* циклопентадиена в присутствии алкоголята натрия,

полученного из 70 *г* этилового спирта и 5 *г* металлического натрия. После размешивания в течение 2 час. смесь была разбавлена водой, верхний слой отделен, трижды промыт водой и растворен в 50 *мл* спирта. Раствор был подвергнут гидрированию в присутствии скелетного никеля в автоклаве на холоду при давлении водорода 85—90 *атм*. Углеводород был отмыт от спирта, высушен хлористым кальцием, перегнан с дефлегматором и фракция с т. кип. 98—100° (9 *мм*) была подвергнута хроматографической очистке над 10 *г* силикагеля. Было получено 5 *г* (9% теорет, считая на метилциклопентилкетон) 1,1-дициклопентилэтана с n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,8780.

Синтез 1,2-дициклопентилпропана. Исходным веществом был циклопентадиен, который был прогидрирован в циклопентен, а из последнего присоединением бромистого водорода был получен бромциклопентан. Из бромида (298 *г*) был получен реактив Гриньяра, к которому при 0—5° был добавлен хлористый аллил (153 *г*). После соответственной обработки смеси был получен аллилциклопентан, который был перегнан на колонке. Выход 118 *г* (57% от теорет.); т. кип. 125,8—126,2° (749 *мм*); n_D^{20} 1,4408. Литературные данные [13]: т. кип. 125,8—126,5°, n_D^{20} 1,4408.

2-Бром-1-циклопентилпропан был получен действием бромистого водорода на аллилциклопентан при —25÷ —30°. После перегонки на колонке выход 2-бром-1-циклопентилпропана составил 61%; его свойства следующие: т. кип. 99,5° (30 *мм*); n_D^{20} 1,4818; d_4^{20} 1,2126; найдено *MR* 44,88; вычислено для $C_8H_{15}Br$ *MR* 44,71.

Найдено %: C 50,28; H 7,96; Br 41,92
$C_8H_{15}Br$. Вычислено %: C 50,26; H 7,86; Br 41,88

1-(Δ²-Циклопентенил)-2-циклопентилпропан был получен из 108 *г* (0,6 *мол*) 2-бром-1-циклопентилпропана и 15 *г* (0,61 *г-атома*) магния в 300 *мл* абсолютного эфира; к полученному реактиву Гриньяра при охлаждении льдом и солью было добавлено 49 *г* (0,48 *мол*) Δ²-циклопентенилхлорида в 100 *мл* абсолютного эфира. После 2-часового размешивания смесь была подвергнута обычной обработке. При разгонке в вакууме были выделены две фракции: I с т. кип. 48—86° (50—60 *мм*) (16 *г*) и II с т. кип. 122—127° (14—15 *мм*) (55 *г*). Фракция I при разгонке на колонке кипела в интервале 126,2—129,5°; по-видимому, она представляла собой смесь аллилциклопентана и пропенилциклопентана, так как из 9,5 *г* (14,5%) этой фракции после гидрирования, хроматографирования на силикагеле и разгонки на колонке было получено 8 *г* пропилциклопентана с т. кип. 130,0° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4264; d_4^{20} 0,7769. Литературные данные [14]: т. кип. 130,949° (760 *мм*); n_D^{20} 1,42626; d_4^{20} 0,77633. Из фракции II при разгонке на колонке было получено 48 *г* (55,5%) 1-(Δ²-циклопентенил)-2-циклопентилпропана со следующими свойствами: т. кип. 122,5° (18 *мм*); n_D^{20} 1,4796; d_4^{29} 0,8832, найдено *MR* 57,23; вычислено для $C_{13}H_{24}$ ⊨ *MR* 57,33.

48 *г* 1-Δ²-циклопентенил-2 циклопентилпропана были прогидрированы над 15 *г* скелетного никеля в 50 *мл* ацетона при 75—80 *атм*. Ацетон был отмыт, углеводород высушен хлористым кальцием и подвергнут хроматографической очистке над 50 *г* силикагеля, а затем разогнан на колонке в 100 теоретических тарелок. Дистиллат был вновь пропущен над 45 *г* силикагеля. Всего получено 43,5 (50% считая на Δ²-циклопентенилхлорид) 1,2-дициклопентилпропана со следующими свойствами: т. кип. 117,5—118,0° (14 *мм*); n_D^{20} 1,47041; d_4^{20} 0,8695; найдено *MR* 57,80; вычислено для $C_{13}H_{24}$ *MR* 57,83.

Найдено %: C 86,91; 86,75; H 13,24; 13,29
$C_{13}H_{24}$. Вычислено %: C 86,67: H 13,33

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие Δ^2-циклопентенилхлорида с этилацетатом в присутствии магния и показано, что основным направлением реакции является конденсация двух молекул Δ^2-циклопентенилхлорида с образованием ди-(Δ^2-циклопентенила); выход же ди-(Δ^2-циклопентенил)-метилкарбинола не превышает 5%.

2. Впервые получен 1,1-дициклопентилэтан двумя путями: А) гидрированием 1-(Δ^2-циклопентенил)-1-циклопентилэтана, полученного по реакции Гриньяра—Вюрца из 1-бром-1-циклопентилэтана и Δ^2-циклопентенилхлорида, и Б) гидрированием циклопентилметилфульвена, синтезированного из циклопентадиена и метилциклопентилкетона.

3. Помимо упомянутых выше получены и охарактеризованы следующие соединения, не описанные в литературе: ди-(Δ^2-циклопентенил)-метилкарбинол, 1-циклопентилэтанол-1, 1-бром-1-циклопентилэтан, 1-(Δ^2-циклопентенил)-1-циклопентилэтан, 2-бром-1-циклопентилпропан, 1-(Δ^2-циклопентенил)-2-циклопентилпропан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Докл. АН СССР **113**, 616 (1957).
2. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Докл. АН СССР **114**, 339 (1957); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 1472.
3. H. Gilman, I. H. McGlumphy, Bull. Soc. chim. France (4) **43**, 1322 (1928).
4. H. R. Henze, B. B. Allen, W. B. Leslie, J. Organ. Chem. **7**, 326 (1942).
5. А. М. Куришко, Записки Ин-та химии АН УССР, (4), 481 (1938).
6. В. Яворский, Ж. русск. хим. об-ва **40**, 782 (1908).
7. Ch. Prevost, M. Gaudemar, Compt. rend. **239**, 287 (1954).
8. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 1149.
9. Р. Я. Левина, Т. И. Танцырева, В. Н. Виноградова, Е. Г. Трещова, Докл. АН СССР, 85, № 1, 107 (1952).
10. A. I. Streiff, A. R. Hulme, P. H. Cowie, N. C. Kronskop, F. D. Rossini, Anal. Chem., 27, 411 (1955).
11. D. Nenitzescu, E. Cioranescu, Ber. **62**, 1820 (1936).
12. I. Thiele, H. Balhorn, Liebigs Ann. Chem. **348**, 1 (1906).
13. А. Ф. Платэ и Е. М. Мильвицкая, Уч. зап. МГУ **132**, 249 (1950).
14. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, USA, Pittsburgh, 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и П. А. КОНСТАНТИНОВ

О ДЕЙСТВИИ НИКЕЛЯ РЕНЕЯ НА КЕТОНЫ И АЦЕТАЛИ РЯДА ТИОФЕНА

В одном из наших сообщений [1] было показано, что при действии никеля Ренея на альдегиды тиофенового ряда образуются в качестве продуктов восстановительной десульфуризации* соответствующие алифатические спирты. Кетоны в аналогичных условиях сохраняют свою кетогруппу или в той или иной степени восстанавливаются до вторичных спиртов [1—4].

В настоящем сообщении изложены результаты опытов по изучению влияния строения некоторых карбонилсодержащих соединений тиофенового ряда, и условий процесса на восстановление карбонильной группы при гидрогенолизе в присутствии упомянутого катализатора. Работа была предпринята с целью выяснения возможности использования указанных факторов для сохранения этой функции при гидрогенолизе. Здесь положительное значение могли бы иметь: а) снижение температуры процесса; б) применение растворителя, понижающего активность никеля; в) экранирование карбонильной группы; г) защита ее путем ацетализации.

Имеющиеся в литературе данные говорят о том, что при соблюдении определенных температурных условий можно при помощи никеля Ренея осуществить селективную гидрогенизацию одной какой-либо функции при наличии другой, также способной восстанавливаться. Например Зафириадис и сотрудники [5] показали, что при 40° гидрогенизация (1-фенилбутадиенил-1,3)-гексилкетона останавливается на стадии насыщения двойных связей, при 130° восстанавливается карбонильная группа и при 260° происходит гидрирование бензольного кольца.

Наши наблюдения по гидрогенолизу в различных условиях 2-н. бутиротиенона(I), избранного в качестве объекта для сравнительного изучения, сводятся к следующему: 1) понижение температуры, при которой производилась обработка скелетным никелем**, в пределах от 80 до —10° способствовало увеличению выхода октанона-4 (II) и, соответственно, уменьшению выхода октанола-4 (III)***; 2) увеличение продолжительности опытов гидрогенолиза от 1 до 14 час. заметным образом не влияло на выход продукта; 3) добавление уксусной кислоты к первичной смеси для нейтрализации щелочи, удерживаемой никелем и промотирующей его действие [7], также не влекло за собой достаточно ясного изменения в соотношении октанон : октанол.

Получить (II) в качестве единственного продукта реакции в присутствии никеля, приготовленного по Адкинсу и Биллика [8], нам не удалось ни в одном случае. Таким образом, понижением температуры при гидрогенолизе кетонов указанного типа не удается полностью предотвратить

* В дальнейшем для краткости мы будем называть этот процесс также гидрогенолизом.

** Растворителем служила смесь бензола с абсолютным этанолом (7 : 1).

*** Определение количества кетона в продуктах гидрогенолиза производилось по методу Петровой и Шварц [6].

восстановление карбонильной группы. Этот путь может быть использован как метод получения алифатических кетонов лишь при наличии способа, позволяющего переработать образовавшуюся смесь в индивидуальное соединение. Для указанной цели Уинберг и Логотетис [4] используют хромовый ангидрид в ледяной уксусной кислоте.

Судя по имеющимся литературным данным [9, 10], в некоторых случаях сохранение карбонильной группы достигается путем подбора растворителя или смеси растворителей. Так, Сперо, Макинтош и Левин [11] показали, что при гидрогенолизе тиоловых эфиров в ацетоне над скелетным никелем типа W-4 удается получить соответствующие альдегиды. Мы решили использовать это наблюдение, применив ацетон при обессеривании 2,2′, 5,5′,-тетраметил-3,3′-дитиенилкетона* (IV) с целью получения 4,6-диэтилнонанона-5 (V)

$$CH_3-C_4HS(-CH_3)-CO-C_4HS(-CH_3)-CH_3 \quad \text{(IV)}$$

$$C_3H_7CH(C_2H_5)-CO-CH(C_2H_5)-C_3H_7 \quad \text{(V)}$$

Однако этот путь не привел нас к желаемым результатам. Продукт реакции представлял собой смесь спирта и кетона, в которой доля последнего не превышала 12%.

Для выяснения возможности сохранения при гидрогенолизе экранированной кетогруппы нами было изучено действие никеля Ренея на трет. бутил-2-тиенилкетон (VI), описанный Быу-Хой и Хьон-Ги-Вей [14]. Продукт гидрогенолиза этого кетона, проведенного при комнатной температуре, по всем своим свойствам отвечал чистому н.-бутилтрет. бутилкетону (VII)

$$(CH_3)_3C-CO-C_4H_3S \quad \text{(VI)}$$

$$(CH_3)_3C-CO-C_3H_7 \quad \text{(VII)}$$

$$CO[C_4HS(-C(CH_3)_3)_2]_2 \quad \text{(VIII)}$$

Этот факт находится в согласии с данными Делепина и Оро [7], которые показали, что при гидрировании над скелетным никелем кетонов с разветвленной цепью атомов (например, окиси мезитила, форона и др.) кетогруппа сохраняется.

В свете приведенных данных, а также сделанного нами ранее наблюдения [1], относящегося к 2,5-ди-трет. бутил-3-ацетотиенону**, можно понять результаты опытов гидрогенолиза 2,2′,5,5′-тетра-трет. бутил-3,3′-

---

* Кетон (IV) мы получили из хлорангидрида 2,5-диметил-3-тиофенкарбоновой кислоты и 2,5-диметилтиофена в присутствии хлорного олова; его т. пл. 63—64° отвечает данным Гольдфарба и Кондаковой [12], но расходится с данными Быу-Хой, Нгу Эн-Хоан [13], которые приводят для него т. пл. 79°.

** Из этого кетона не удается полностью удалить серу даже при многочасовом нагревании с никелем Ренея [1].

дитиенилкетона (VIII)*: последний не изменяется даже при 8-часовом кипячении с никелем Ренея при использовании в качестве растворителя смеси спирта с бензолом. В этой связи приобретает интерес тот факт, что 2,5-ди-трет.бутил-3-тиофенальдегид дает при действии никеля Ренея без каких-либо заметных осложнений соответствующий алифатический спирт [1].

В настоящий момент еще не представляется возможным дать обоснованное объяснение такому различию в отношении к скелетному никелю упомянутого альдегида и кетонов (VI) и (VIII) и можно лишь констатировать тот факт, что трет. бутильная группа, блокирующая в последних карбонильную группу, не предотвращает восстановление ее в альдегидах аналогичного строения. Это может быть достигнуто «защитой» альдегида путем ацетализации, например, при помощи этиленгликоля. Учитывая способность никеля Ренея расщеплять связи атомов углерода с другими атомами, заранее трудно было предусмотреть результаты опытов действия его на ацетали; в одном из наших ранее описанных опытов [16] мы имели возможность наблюдать образование простого эфира из диэтилацеталя 5-н.бутил-2-тиофенальдегида. Необходимые для исследования этиленацетали (см. приведенные формулы) мы получили нагреванием бензольных растворов альдегида и этиленгликоля с каталитическим количеством *p*-толуолсульфокислоты в колбе, снабженной насадкой для отделения воды

$C_4H_3S—CH(O—CH_2)_2$ (IX)

n-$C_4H_9—C_4H_2S—CH(O—CH_2)_2$ (X)

$C_4H_3S—CH_2—C_4H_2S—CH(O—CH_2)_2$ (XI)

$C_4H_3S—C(CH_3)(C_2H_5)—C_4H_2S—CH(O—CH_2)_2$ (XII)

$C_4H_3S—C(CH_3)(C_2H_5)—C_4H_2S—CHO$ (XIII)

2-(2-Тиенил)-2-(5-формил-2-тиенил) бутан (XIII), использованный для получения ацеталя 2-(2-тиенил)-2-(5-формил-2-тиенил)бутана (XII), описывается здесь впервые. Наши опыты восстановительной десульфуризации указанных циклических ацеталей действием никеля Ренея W-5 [8] в метаноле или в серном эфире показали, что в этих условиях они значительно устойчивее, чем ранее описанные диалкилацетали [16].

Продуктами гидрогенолиза являются соответствующие этиленацетали (XIV)—(XVII) жирных альдегидов, которые при этом образуются с выходом в 40—50%

$CH_3—(CH_2)_3—CH(O—CH_2)_2$ (XIV)

$CH_3—(CH_2)_7—CH(O—CH_2)_2$ (XV)

* Это соединение было получено нами действием хлорангидрида 2,5-ди-трет.-бутил-3-тиофенкарбоновой кислоты на 2,5-ди-трет. бутилтиофен в присутствии хлорного олова. Результаты элементарного анализа (VIII) вполне соответствовали вычисленным данным, но охарактеризовать кетон в виде оксима, семикарбазона или 2,4-динитрофенилгидразона не удалось. В этой связи следует указать, что попытки получения семикарбазона 2,5-ди-трет. бутил-3-ацетотиенона также остались безуспешными [15]. По-видимому, во всех рассматриваемых явлениях лежат одинаковые причины стерического характера.

$$CH_3-(CH_2)_8-CH\begin{matrix} O-CH_2 \\ | \\ O-CH_2 \end{matrix} \quad \text{(XVI)}$$

$$CH_3-(CH_2)_3-\underset{C_2H_5}{\overset{CH_3}{C}}-(CH_2)_4-CH\begin{matrix} O-CH_2 \\ | \\ O-CH_2 \end{matrix} \quad \text{(XVII)}$$

Так как альдегиды тиофенового ряда благодаря разработке метода их синтеза прямым формилированием стали вполне доступны [17], то описанный здесь путь получения ацеталей алифатического ряда может быть использован в качестве препаративного метода в случаях, когда другие пути их синтеза связаны с трудностями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

н. Бутил-трет. бутилкетон (VII). Смесь 11 *г* (0,07 *мол*) трет. бутил-2-тиенилкетона, 600 *мл* бензола, 60 *мл* этанола, 80 *г* скелетного никеля размешивалась при комнатной температуре в течение 18 час. (по истечении указанного времени проба на серу была отрицательная). Катализатор отфильтрован и несколько раз промыт горячим бензолом. Растворитель отогнан, остаток перегнан:

Фр. I, т. кип. до 160°; 0,4 *г*
Фр. II, т. кип. 161—166°; 4,1 *г*
Остаток в колбе 2,1 *г*

При повторной разгонке фракции II получено 3,8 *г* бесцветной жидкости с т. кип. 164—166°; выход 41%; n_D^{20} 1,4163; d_4^{20} 0,8211; найдено *MR* 43,55; вычислено *MR* 43,77

Найдено %: С 75,65; 75,70; Н 12,92; 12,82
$C_9H_{18}O$. Вычислено %: С 75,99; Н 12,75;

Данные анализа, полученные методом оксимирования [6], указывают на содержание н.-бутил-трет.бутилкетона во фракции 2 98%. 2,4-Динитрофенилгидразон его, дважды перекристаллизованный из водного спирта, плавится при 117,5—118°

Найдено %: N 16,74: 16,79
$C_{15}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: N 17,38

2,2′-,5,5′-Тетраметил-3,3′-дитиенилкетон (IV). К смеси 3,36 *г* (0,03 *мол*) 2,5-диметилтиофена, 5 *г* (0,03 *мол*) хлорангидрида 2,5-диметил-3-тиофенкарбоновой кислоты и 30 *мл* сухого бензола прибавлено при 0° и размешивании 7,5 *г* (0,03 *мол*) хлорного олова. От первых же капель смесь приобрела коричневую окраску. По прибавлении всего количества хлорного олова размешивание продолжалось еще 1 час при комнатной температуре. Образовавшийся в ходе реакции комплекс был жидким и отделился в виде коричневого слоя на дне колбы. Он был обработан 10%-ной соляной кислотой; бензольный слой отделен, промыт водой и высушен над сульфатом магния. Остаток после отгонки бензола (6,6 *г*) представлял собой твердый продукт с т. пл. 57—59°; выход 91%. После двукратной перекристаллизации из 50%-ного водного спирта т. пл. 63—64°.

Хлорангидрид 2,5-ди-трет. бутил-3-тиофенкарбоновой кислоты получен кипячением с обратным холодильником в течение 8 час. 8 *г* (0,034 *мол*) 2,5-ди-трет. бутил-3-тиофенкарбоновой кислоты с 58 *г* (0,5 *мол*) хлористого тионила. После отгонки избытка хлористого тионила остаток перегнан в вакууме (7 *мм*). Получено 8 *г* бесцветной жидкости с т. кип. 129—130°; выход 90%.

2,2′,5,5′-Тетра-трет. бутил-3,3′-дитиенилкетон (VIII). К смеси 6 *г* (0,03 *мол*) 2,5-ди-трет. бутилтиофена, 7,8 *г* (0,03 *мол*) хлорангидрида 2,5-

ди-трет. бутил-3-тиофенкарбоновой кислоты и 30 *мл* сухого бензола, охлажденного до 0°, прибавлено при размешивании 3 *мл* (0,03 *мол*) хлорного олова. По мере прибавления смесь окрашивалась в желтый цвет и вскоре выпал желтый осадок. После прибавления всего количества хлорного олова охладительная баня была удалена и размешивание продолжалось еще 4 часа. Продукт присоединения гидролизован 10%-ной соляной кислотой; бензольный слой отделен, промыт водой и высушен над сульфатом магния. После отгонки $^2/_3$ первоначального объема бензола колба была охлаждена холодной водой; выпавший при этом осадок отфильтрован. Выход кетона (VIII) с т. пл. 213—218° — 10,2 *г* (80% от теорет).

После трехкратной перекристаллизации из 96%-ного спирта т. пл. 221—222°.

Найдено %: C 71,31; H 9,12; 9,20; S 15,37; 15,43
$C_{25}H_{38}OS_2$. Вычислено %: C 71,71; H 9,15; S 15,31

Попытка гидрогенолиза 2,2′,5,5′-тетра-трет.бутил-3,3′-дитиенилкетона. Смесь 1 *г* (0,0023 *мол*) (VIII), 100 *мл* этанола, 40 *мл* бензола и 6 *г* никеля Ренея кипятилась с обратным холодильником при размешивании в течение 18 час. Качественная реакция на содержание серы к концу указанного времени была положительная. Катализатор отфильтрован и промыт 30 *мл* горячего бензола. От объединенного экстракта отогнан растворитель. Остаток представлял собой твердый продукт, который после двукратной перекристаллизации из бензола плавился при 220—221,5° и не давал депрессии температуры плавления с исходным кетоном (VIII).

2-(2-Тиенил)-2-(5-формил-2-тиенил)бутан (XIII). В колбу, снабженную мешалкой, затвором, капельной воронкой, термометром и хлоркальциевой трубкой, помещено: 21,2 *г* (0,15 *мол*) N-метилформанилида и 25,4 *г* (0,17 *мол*) хлорокиси фосфора. Смесь размешивалась в течение 30 мин. при комнатной температуре. Затем к ней прибавлено 24 *г* (0,11 *мол*) 2,2-ди-(2-тиенил)бутана с такой скоростью, чтобы температура смеси держалась в пределах 25—35°. На следующий день образовавшаяся вязкая масса постепенно выливалась в делительную воронку с 40 *г* колотого льда и 25 *мл* воды и проэкстрагирована эфиром. Эфирный экстракт промыт разбавленной соляной кислотой, раствором бикарбоната и водой. Остаток после сушки над сульфатом магния и отгонки эфира перегнан в вакууме (5 *мм*):

Фр. I, т. кип. до 160°;	3 *г*
Фр. II, т. кип. 160—180°;	18,6 *г*
Остаток в колбе	4,4 *г*

Повторная разгонка фракции II при 3 *мм* дала 17,2 *г* продукта с т. кип. 160—162°; выход 64%; n_D^{20} 1,6120; d_4^{20} 1,2016.

Найдено %: C 62,30; 62,39; H 5,67; 5,82; S 25,69; 25,47
$C_{13}H_{14}OS_2$. Вычислено %: C 62,36; H 5,64; S 25,61

Оксим полученного альдегида после трехкратной перекристаллизации из водного спирта плавился при 103—104°.

Найдено %: N 5,67; 5,49
$C_{13}H_{15}NOS_2$. Вычислено %: N 5,28

Этиленацеталь 2-тиофенальдегида (IX). Смесь 10,8 *г* (0,1 *мол*) 2-тиофенальдегида, 10 *г* (0,16 *мол*) этиленгликоля, 150 *мл* бензола и 0,2 *г* *p*-толуолсульфокислоты кипятилась в течение 6 час. в колбе с насадкой для отделения воды. На следующий день к содержимому колбы прибавлено 0,2 *г* *p*-толуолсульфокислоты, и кипячение смеси продолжено еще в течение 10 час. По прошествии указанного времени в водоотделителе собра-

лось 2,1 *мл* воды*. Охлажденная смесь нейтрализована 0,5 *N* спиртовым раствором щелочи, промыта несколько раз водой и высушена над сульфатом магния. Остаток после отгонки бензола перегнан в вакууме (24 *мм*)

Фр. I, т. кип. до 121°; 0,9 *г*
Фр. II, т. кип. 121—122°; 13,6 *г*
Остаток в колбе 0,89 *г*

При повторной разгонке фракции II получено 12,2 *г* вязкой бесцветной жидкости с т. кип. 110—111° (15 *мм*); выход 81%; n_D^{20} 1, 5433; d_4^{20} 1, 2395; найдено *MR* 39,74; вычислено *MR* 39,74

Найдено %: C 53,72; 53,90; H 5,46; 5,44; S 20,17; 20,12
$C_7H_8O_2S$. Вычислено %: C 53,82; H 5,16; S 20,51

Этиленацеталь 5-(2-тенил)-2-тиофенальдегида (XI) получен путем кипячения смеси 16,6 *г* (0,08 *мол*) 5-(2′-тенил)-2-тиофенальдегида, 12,4 *г* (0,2 *мол*) этиленгликоля, 100 *мл* бензола, 0,22 *г* *p*-толуолсульфокислоты в течение 12 час. Остаток после обработки, указанной в предыдущем опыте, и отгонки бензола перегнан в вакууме (5 *мм*):

Фр. I, т. кип. до 177°; 0,8 *г*
Фр. II, т. кип. 178—181°; 14,6 *г*
Остаток в колбе 5,1 *г*

Повторная перегонка фракции II дала 12,8 *г* вязкой, слегка желтоватой жидкости с т. кип. 179—180° (5 *мм*); выход 63%; n_D^{20} 1,5992; d_4^{20} 1,2789; найдено *MR* 67,43; вычислено *MR* 66,95

Найдено %: C 57,48; 57,52; H 4,59; 4,75; S 25,80; 26,06
$C_{12}H_{12}O_2S_2$. Вычислено %: C 57,14; H 4,79; S 25,43

Этиленацеталь 5-н.бутил-2-тиофенальдегида (X) получен кипячением смеси 14,9 *г* (0,09 *мол*) 5-н. бутил-2-тиофенальдегида, 12,4 *г* (0,2 *мол*) этиленгликоля , 100 *мл* бензола и 0,25 *г* *p*-толуолсульфокислоты в течение 15 час. Остаток после соответствующей обработки (см. выше) перегнан в вакууме (9 *мм*)

Фр. I, т. кип. до 141°; 0,9 *г*
Фр. II, т. кип. 141—143°; 15 *г*
Остаток в колбе 1,9 *г*

При повторной перегонке фракции II получено 14,5 *г* (выход 77%) продукта с т. кип. 132—133° (8 *мм*); n_D^{20}1,5190; d_4^{20} 1,0987; найдено *MR* 58,65; вычислено *MR* 58,20

Найдено %: C 62,61; 62,37; H 7,85; 7,75; S 15,25; 15,26
$C_{11}H_{16}O_2S$. Вычислено %: C 62,23; H 7,60; S 15,10

Этиленацеталь 2-(2-тиенил)-2-(5-формил-2-тиенил)бутана (XII) получен кипячением смеси 16,5 *г* (0,08 *мол*) (XIII), 12,4 *г* (0,2 *мол*) этиленгликоля, 100 *мл* бензола и 0,25 *г* *p*-толуолсульфокислоты. Остаток после обработки смеси, сушки и отгонки бензола перегнан в вакууме (4 *мм*)

Фр. I, т. кип. до 185°; 0,44 *г*
Фр. II, т. кип. 185—187°; 16,3 *г*
Остаток в колбе 1,2 *г*

---

* Объем воды несколько больше теоретически вычисленного, так как при кипячении реакционной смеси вместе с водой увлекается и некоторое количество этиленгликоля.

Повторная разгонка фракции II дала 15 *г* вязкой жидкости с т. кип. 87—188,5° (4 *мм*); выход 77%: n_D^{20} 1,5827; d_4^{20} 1,2094; найдено *MR* 81,32; вычислено *MR* 80,81

Найдено %:	C 61,47; 61,62; H 6,19; 6,27; S 22,65; 21,82
$C_{15}H_{18}O_2S_2$. Вычислено %:	C 61,20; H 6,16; S 21,78

Этиленацеталь валерианового альдегида (XIV). Смесь 11,6 *г* (0,07 *мол*) этиленацеталя 2-тиофенальдегида, 500 *мл* серного эфира и 80 *г* никеля Ренея размешивалась при комнатной температуре в течение 12 час. Катализатор затем отфильтрован и промыт эфиром; фильтрат несколько раз промыт водой* и высушен над сульфатом магния. Эфир отогнан. Остаток перегнан при атмосферном давлении

Фр. I, т. кип. 150—157°;	0,5 *г*
Фр. II, т. кип. 157—162°;	5,6 *г*
Остаток в колбе	1,2 *г*

Фракция II перегнана повторно в вакууме (34 *мм*) над металлическим натрием; получено 4,1 *г* продукта с т. кип. 53—55°; выход 42%; n_D^{20} 1,4211; d_4^{20} 0,9269; найдено *MR* 35,63; вычислено *MR* 35,61

Найдено %:	C 64,38; 64,31; H 10,76; 10,73
$C_7H_{14}O_2$. Вычислено %:	C 64,58; H 10,83

2,4-Динитрофенилгидразон, полученный при действии солянокислого спиртового раствора 2,4-динитрофенилгидразина на ацеталь (XIV) плавится при 107—108° (из спирта).

2,4-Динитрофенилгидразон н. валерианового альдегида, синтезированного из н. амилового спирта, также плавился при 107—108°, смешанная проба его с гидразоном (XIV) не давала депрессии температуры плавления. По литературным данным [18] 2,4-динитрофенилгидразон н. валерианового альдегида плавится при 98°.

Этиленацеталь пеларгонового альдегида (XV) получен размешиванием при комнатной температуре раствора 12,9 *г* (0,06 *мол*) этилацеталя 5-н. бутил-2-тиофенальдегида в 600 *мл* серного эфира с 90 *г* никеля Ренея. Остаток после соответствующей обработки и отгонки растворителя перегнан в вакууме (15 *мм*):

Фр. I, т. кип. до 113°;	несколько капель
Фр. II, т. кип. 114—118°;	7,6 *г*
Остаток в колбе	0,97 *г*

Повторная разгонка фракции II дала 6,6 *г* продукта с т. кип. 113,5—115,5° (17 *мм*); выход 58%; n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 0,9002; найдены *MR* 54,08; вычислено *MR* 54,54

Найдено %:	C 70,69; 70,74; H 11,88; 11,85
$C_{11}H_{22}O_2$. Вычислено %:	C 70,92; H 11,91

2,4-Динитрофенилгидразон, полученный из (XV), представлял собой желтые игольчатые кристаллы с т. пл. 106—107° (из спирта)

Найдено %:	C 55,62; 55,69; H 6,80; 6,74
$C_{15}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %:	C 55,88; H 6,88

Так как температура плавления нашего 2,4-динитрофенилгидразона не соответствовала литературным данным [18], мы приготовили его из пеларгонового альдегида, который, в свою очередь, был получен окислением н.нонилового спирта. Этот гидразон также плавился при 106—

* Эта операция необходима для удаления следов спирта, попадающего в смесь при введении скелетного никеля, хранящегося под спиртом.

107° и не давал депрессии температуры плавления с 2,4-динитрофенилгидразоном, синтезированным нами из этиленацеталя пеларгонового альдегида.

Этиленацеталь капринового альдегида (XVI) получен размешиванием смеси 12 *г* (0,05 *мол*) этиленацеталя 5-(2-тиенил)-2-тиофенальдегида, 600 *мл* метанола и 90 *г* никеля Ренея. Перегонка продукта гидрогенолиза в вакууме (15 *мм*) дала

Фр. I, т. кип. до 119°; 0,5 *г*
Фр. II, т. кип. 119—127°; 5,7 *г*
Остаток в колбе 1,3 *г*

В результате двукратной разгонки фракции II при 15 *мм* было получено 3,1 *г* продукта с т. кип. 121—124°; выход 33%; n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 0,8923; найдено *MR* 59,17; вычислено *MR* 58,70

Найдено %: C 72,21; 72,32; H 12,17; 12,09
$C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено %: C 71,94; H 12,08

2,4-Динитрофенилгидразон, полученный из фракции II, плавится при 103—104° (из спирта). Такая же температура плавления приводится в литературе для 2,4-динитрофенилгидразона капринового альдегида [18]

Найдено %: N 16,60; 16,65
$C_{16}H_{24}N_4O_4$. Вычислено %: N 16,65

Этиленацеталь δ-метил δ-этилкапринового альдегида (XVII) получен размешиванием при комнатной температуре 12,4 *г* (0,04 *мол*) этиленацеталя 2-(2-тиенил)-2-(5-формил-2-тиенил)бутана 600 *мл* метанола и 100 *г* никеля Ренея. Остаток после соответствующей обработки и отгонки растворителя перегнан в вакууме (5 *мм*).

Фр. I, т. кип. до 127°; 0,54 *г*
Фр. II, т. кип. 127—135°; 5,9 *г*
Остаток в колбе 1,23 *г*

Повторная разгонка фракции II дала 4,1 *г* продукта с т. кип. 128—132° (7 *мм*); выход 43%; n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 0,9024; найдено *MR* 72,60; вычислено *MR* 72,56

Найдено %: C 74,27; 74,24; H 12,30; 12,30
$C_{15}H_{30}O_2$. Вычислено %: C 74,32; H 12,47

2,4-Динитрофенилгидразон, полученный из фракции II, после перекристаллизации из спирта и гептана плавится при 64,5—65,5°

Найдено %: N 14,80
$C_{19}H_{30}N_4O_4$. Вычислено %: N 14,84

ВЫВОДЫ

1. При восстановительной десульфуризации трет.бутил-2-тиенилкетона при помощи никеля Ренея, приготовленного по Адкинсу и Биллика, образуется н. бутил-трет. бутилкетон, между тем как кетоны типа н. бутиротиенона в аналогичных условиях дают смесь алифатического кетона и вторичного спирта.

2. Получен ряд этиленацеталей тиофенового ряда.

3. Гидрогенолизом ацеталей можно получать этиленацетали алифатических альдегидов, что может быть использовано в качестве препаративного метода в случаях, когда другие пути синтеза последних связаны с трудностями.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и П. А. Константинов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 992.
2. F. F. Blicke, D. G. Scheets, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4010 (1949).
3. D. Papa, E. Schwenk, F. Ginsber, J. Organ. Chem. 14, 723 (1949).
4. H. Wynberg, A. Logothetis, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1958 (1956).
5. Z. Zafiriadis, Compt. rend. 230, 452 (1950); P. Mastagli, L. Zafiriadis, Compt. rend. 237, 1131 (1948).
6. Д. Н. Петрова и О. В. Шварц, Анализ синтетических душистых веществ, Пищепромиздат, 1941.
7. M. Delepine, A. Horeau, Bull. Soc. chim. France 4, 31 (1937); R. Paul, Bull. Soc. Chem. (5), 3, 1506 (1936).
8. H. Adkins, H. R. Billica, J. Amer. Chem. Soc. 70, 695 (1948).
9. R. Cornubert, J. Phelise, Compt. rend. 227, 1131 (1948).
10. K. Mischer, I. Heer, Амер. пат. 2494253.I.1950; Chem. Abstrs. 44, 4039 (1950).
11. G. B. Spero, A. Ir. McIntosh, R. Levin, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1907 (1948); 71, 3317 (1949).
12. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 495.
13. Buu-Hoi, Nghyen-Hoan, Recueil trav. chim. 67, 309 (1948).
14. Buu-Hoi, Hiong-Ki-Wei, Compt. rend. 220, 175 (1945).
15. H. D. Hartough, L. G. Konley J. Amer. Chem. Soc. 69, 3096 (1947).
16. Я. Л. Гольдфарб и П. А. Константинов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 217.
17. A. W. Weston, R. I. Michaels, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1422 (1950).
18. H. H. Strain, J. Amer. Chem. Soc. 57, 758 (1935), F. H. Charles, Allen, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2955 (1930).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и И. А. ЧЕКУЛАЕВА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 10. СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ТРИЭТАНОЛАМИНА

Пониженная реакционная способность виниловых эфиров этаноламинов в ионных реакциях по сравнению с незамещенными винилалкиловыми эфирами [1,2] не позволила осуществить полимеризацию большинства из них под влиянием концентрированной соляной кислоты или хлорного железа. Поэтому представляло интерес изучить поведение указанных виниловых эфиров в свободнорадикальных превращениях и, в первую очередь, в реакциях полимеризации и сополимеризации.

В настоящей работе был исследован тривиниловый эфир триэтаноламина $(CH_2 = CHOCH_2CH_2)_3N$ [I]. Виниловый эфир (I), подобно винилалкиловым эфирам [3] и виниловому эфиру β-аминоэтанола [4], практически не полимеризуется под влиянием перекиси бензоила. Инициирует полимеризацию эфира (I) динитрил азоизомасляной кислоты, но в отличие от других упомянутых выше виниловых эфиров выход полимера в аналогичных условиях значительно больше (40—45%). Отличительной чертой исследуемого винилового эфира является также то, что он не только не вступает в сополимеризацию с метилметакрилатом под влиянием перекиси

Таблица 1

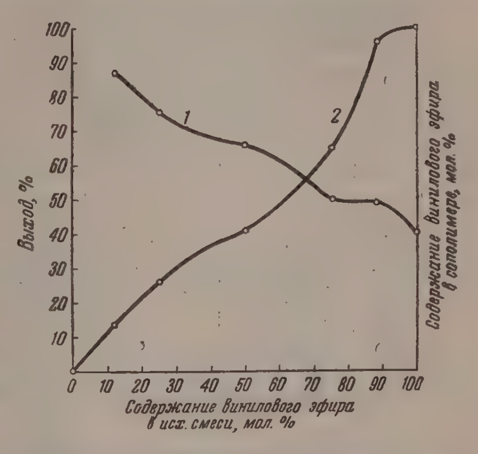
Сополимеризация тривинилового эфира триэтаноламина с метилметакрилатом (ММА)

№ опыта	Состав исходной смеси в мол. %		Выход сополимера в % от общего количества		Колич. не вступившего в реакцию эфира в %	Молярное содержание эфира в %		Мол. вес сополимера	Колич. свободных винильных групп в % от общего колич. их в эфире, вступившем в сополим.
	эфир	ММА	фр. I*	фр. II**		фр. II**	фр. II		
1	100	0	40,0	—	60,0	100	—	—	37,8
2	88	12	48,0	1,0	54,0	96	—	—	43,6
3	75	25	49,0	1,0	56,0	65	—	—	41,4
4	50	50	65,0	1,0	50,0	41	—	—	42,0
5	25	75	72,0	3,0	55,0	20	33	—	41,7
6	12	88	79,0	8,0	55,0	12	15	II1027 1046	10,4

* Фракция I — сополимеры трехмерной структуры.
** Фракция II — «несшитые» сополимеры.

бензоила, но и препятствует полимеризации последнего. Это объясняется, очевидно, тем, что наряду с быстрым связыванием продуктов распада перекиси бензоила винильными группами [5] имеют место также довольно сложные превращения при взаимодействии перекиси бензоила и тривинилового эфира триэтаноламина, вызванные наличием в его молекуле третичной аминогруппы [6].

Сополимеризация тривинилового эфира триэтаноламина с метилметакрилатом была осуществлена при инициировании реакции динитрилом азоизомасляной кислоты. Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2. Для исследуемого винилового эфира наблюдается аналогичная винилалкиловым эфирам зависимость выхода и состава сополимеров от соотношения мономеров в исходной смеси компонентов (фигура). Отличие состоит лишь в том, что содержание звеньев тривинилового эфира триэтаноламина в сополимерах превышает 50%. Полимер тривинилового эфира триэтаноламина имел трехмерную структуру. Виниловый эфир (I) взаимодействовал с метилметакрилатом с преимущественным образованием сополимеров, также имеющих трехмерную структуру; максимальный выход «несшитой» фракции сополимеров составлял лишь 8%. Гидролиз полимера и сополимеров 2%-ной серной кислотой показал, что они содержат свободные винильные группы в количестве примерно 40% от числа их в виниловом эфире, вступившем в сополимеризацию. Продукты гидролиза также обладали трехмерной структурой. Образование сополимеров и их гидролиз можно представить следующей схемой:



Зависимость 1 — выхода и 2 — состава сополимеров от содержания винилового эфира в исходной смеси компонентов

$$n\,(CH_2=CHOCH_2CH_2)_3N + mCH_2=C(CH_3)COOCH_3 \rightarrow$$

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-\right]_{n_1}-\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OCH_2CH_2\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle O}{|}}{CH_2}}{\underset{|}{N}}CH_2CH_2OCH=CH_2}{CH}-\right]_{m_1} \rightarrow$$

$$\quad (N-CH_2-CH_2-O-): \left[-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-\right]_{n_2}$$

$$\rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-\right]_{n_1}-\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OCH_2CH_2NCH_2CH_2OH}{CH}-\right]_{m_1}$$

$$\quad (N-CH_2-CH_2-O-): \left[-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-\right]_{n_2}$$

Таблица 2

Сополимеризация тривинилового эфира триэтаноламина с метиловым эфиром метакриловой кислоты

№ опыта	Состав исходной смеси в мол. %/г		Выход сополимера в г		Количество не вступившего в реакцию эфира в г	Найдено в %			Примерное молярное соотношение эфира и ММА в сополимере	Вычислено в %		
	эфир	ММА	фр. I	фр. II		C	H	N		C	H	N
1	100 5	0,0 0,0	2,0	0,0	3,0	—	—	6,84 6,82	1 : 0	63,40	9,28	6,16
2	88 4,72	12 0,28	2,4	0,05	2,55	62,76 62,50	8,98 9,11	6,08 6,03	20 : 1	63,34	9,28	6,03
3	75 4,35	25 0,65	2,45	0,05	2,45	62,21 62,17	8,80 8,87	4,91 5,07	2 : 1	62,79	9,08	5,04
4	50 3,48	50 1,52	3,25	0,05	1,75	62,01 61,81	8,63 8,69	3,77 3,80	2 : 3	62,05	8,81	3,71
5	25 2,16	75 2,84	3,6	0,15	1,2	I 60,86 60,68 II —	8,36 8,41 —	2,11 2,35 3,06	1 : 4 1 : 2	61,22 —	8,51 —	2,23 3,28
6	12 1,18	88 3,82	3,95	0,4	1,65	I60,33 60,26 II60,89 60,94	8,27 8,29 8,36 8,35	1,32 1,53 1,79 1,84	2 : 15 2 : 11	60,74 61,0	8,36 8,42	1,43 1,8

Таким образом, тривиниловый эфир триэтаноламина, вследствие наличия трех винильных групп, активнее вовлекается в полимеризацию и сополимеризацию под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты, чем винилалкиловые эфиры и другие виниловые эфиры этаноламинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Полимеризация тривинилового эфира триэтаноламина [т. кип. 122° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4678] и сополимеризация его с метиловым эфиром метакриловой кислоты (т. кип. 38° (60 *мм*); n_D^{20} 1,4152] проводились в стеклянных ампулах, которые нагревались в термостате при 60° непрерывно в течение 100 час. В реакцию брались 5 *г* исходных продуктов в различном молярном соотношении и 0,1 *г* (2% от суммарного веса мономеров) динитрила азоизомасляной кислоты (т. пл. 98°). Во всех опытах полимер и фракция I сополимера имели трехмерную структуру и очищались многократной промывкой ацетоном и серным эфиром, затем сушились в вакууме (4—5 *мм*). Ацетон и эфир из раствора отгонялись в вакууме при 20°. Остаток растворялся в ацетоне; из раствора петролейным эфиром (т. кип. до 65°) высаживалась фракция II сополимера; ее очищали повторным переосаждением. Из фильтрата отгонкой в вакууме выделялся не вступивший в реакцию виниловый эфир. Состав сополимера рассчитывался на основании данных элементарного анализа (по азоту). При расчете во внимание не принималась возможность наличия в составе сополимеров динитрила азоизомасляной кислоты, который вводит добавочное количество (0,6%) азота. Поэтому приведенный расчет состава сополимеров, по-видимому, необходимо считать примерным, характеризующим зависимость между концентрацией исходных компонентов и составом сополимеров. Молекулярный вес определялся криоскопически в бензоле. Результаты опытов сведены в табл. 2.

* В проведении опытов принимала участие лаборант В. А. Фролова.

Полимер и сополимеры представляют собой твердые желтые вещества; полимер и фракция I сополимера имеют трехмерную структуру; они гидролизовались 2%-ной серной кислотой при 20° с последующим определением содержания образующегося ацетальдегида бисульфитным методом [7].

Таблица 3

Гидролиз сополимеров, имеющих трехмерную структуру

№ по пор.	Содержание эфира в сополимере в мол. %	Количество выделившегося ацетальдегида в % от веса эфира в сополимере при времени гидролиза в часах	
		2	24
1	Мономер	58,3	—
2	100	22,9	21,18*
3	96	21,2; 25,44	24,47; 25,40*
4	65	25,48; 24,10	24,22
5	41	24,72; 22,67	26,02
6	20	19,72; 19,68	24,32
7	12	4,95; 5,05	6,08

* Гидролиз проводился в ампулах при встряхивании в течение 48 час.

Чтобы убедиться в полноте гидролиза, последний проводился в разные промежутки времени. Продукты гидролиза были также твердыми желтыми трехмерными. Результаты гидролиза приведены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции полимеризации тривинилового эфира триэтаноламина и сополимеризации его с метиловым эфиром метакриловой кислоты под влиянием перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты и выявлены некоторые закономерности этих реакций.
2. Перекись бензоила не инициирует полимеризацию указанного винилового эфира и сополимеризацию его с метилметакрилатом.
3. Полимеризация тривинилового эфира триэтаноламина и сополимеризация его с метилметакрилатом протекают в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты с преимущественным образованием трехмерных продуктов.
4. Проведен гидролиз полимера и сополимеров, указывающий на наличие в них свободных винильных групп. Продукт гидролиза имеет трехмерную структуру.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Н. А. Герштейн Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 172.
2. М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 368; 1954, 1112; 1956, 146, 544, 914; 1957, 75.
3. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 924.
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 323.
5. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и В. А. Нетерман, Докл. АН СССР 103, 265 (1955).
6. Ю. А. Ольдекоп, Докторская диссертация, Горький, 1955.
7. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, Ж. общ. химии 17, 1132 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ и И. А. ЧЕКУЛАЕВА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 11. ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА β-АМИНОЭТАНОЛА И МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

За последнее время большое внимание уделяется сополимеризации непредельных соединений, содержащих кроме кратных связей и другие функциональные группы. В связи с этим мы предприняли исследование сополимеризации винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты, содержащих соответственно первичную аминогруппу и сложноэфирную группу.

Изучение сополимеризации указанных соединений под влиянием перекиси бензоила показало [1], что наряду с сополимеризацией наблюдается взаимодействие винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты с образованием метилового эфира β-(β-винилоксиэтил) аминоизомасляной кислоты (I)

$$CH_2{=}CHOCH_2CHNH_2 + CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}CHOCH_2CH_2NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3.$$

Кроме того, участие функциональных групп ($—NH_2$; $—COOCH_3$) в реакции приводило к образованию трехмерных сополимеров.

С целью расширения наших представлений о реакции взаимодействия винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты было интересно исследовать сополимеризацию этих веществ под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты, так как последний, в отличие от перекиси бензоила, вовлекает в полимеризацию не только метиловый эфир метакриловой кислоты, но и виниловый эфир β-аминоэтанола [2]. В настоящей работе описаны результаты этого исследования. Показа-

Таблица 1

Сополимеризация винилового эфира β-аминоэтанола с метиловым эфиром метакриловой кислоты (ММА)

№ по пор.	Содержание исходных мономеров в смеси в мол. %		Выход продуктов реакции в % от общего веса		Содержание винилового эфира β-аминоэтанола в сополимере в мол. %	
	винилового эфира	ММА	фр. I	фр. II	фр. I	фр. II
1	100	0	14	—	100	—
2	75	25	44	22	39	55
3	50	50	44	54	23	23
4	25	75	16	84	20	20

но, что взиамодействие указанных компонентов под влиянием динитрила азоизомаляной кислоты протекает сложно. Прежде всего необходимо отметить, что в сополимеризации, очевидно, принимают участие три соединения: виниловый эфир β-аминоэтанола, метиловый эфир метакриловой кислоты, а также продукт их взаимодействия — метиловый эфир β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты, который образуется, согласно уравнению (I), в процессе реакции, вследствие чего концентрация его в системе остается неизвестной. Основанием для такого предположения служило: отсутствие в продуктах реакции чистого метилового эфира β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты и специально поставленные опыты, показавшие возможность сополимеризации этого соединения с метилметакрилатом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Эти же компоненты, как отмечалось раньше [1], под влиянием перекиси бензоила не вступают в сополимеризацию, и метиловый эфир β(β-винилоксиэтил) аминоизомасляной кислоты в этих опытах выделялся как таковой.

Участие в сополимеризации трех указанных компонентов, а также возможность инициирования динитрилом азоизомасляной кислоты как исходных продуктов, так и метилового эфира β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты, приводит к образованию двух фракций сополимера для каждого соотношения исходных мономеров (табл. 1). Кроме того, большую роль в этом может играть скорость роста цепи, которая обуславливается относительной активностью мономеров.

Фракция I являлась «сшитой»; фракция II теряла способность растворяться через 1—2 дня после того, как была выделена из продуктов реакции. Очевидно, все три компонента входят как во фракцию I, так и во фракцию II. Однако фракция II сополимера, по-видимому, более богата звеньями метилового эфира β(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты, а фракция I — звеньями винилового эфира β-аминоэтанола. Наличие в соединении I менее активной функциональной группы (>NH) и пространственные затруднения несколько задерживают «сшивку» фракции II по сравнению с фракцией I. Так как в сополимерах соотношение между виниловым эфиром β-аминоэтанола и метиловым эфиром β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты оставалось неизвестным, а последний полностью включает в себя молекулу винилового эфира β-аминоэтанола, то при расчете состава сополимеров исходили из винилового эфира β-аминоэтанола.

Исследуемый процесс усложняется еще тем, что наряду с сополимеризацией и реакцией присоединения протекают также реакции конденсации вследствие наличия, кроме кратных связей, также и функциональных групп — NH_2; >NH; —$COOCH_3$. По литературным данным [3—6] о взаимодействии аминов с производными акриловых кислот, реакция между виниловым эфиром и метилметакрилатом может привести к образованию кроме метилового эфира β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты (I) также следующих соединений:

а) $CH_2{=}CHOCH_2CH_2NHCH_2CH(CH_3)CONHCH_2CH_2OCH{=}CH_2$, (II)

б) $CH_2{=}C(CH_3)CONHCH_2CH_2OCH{=}CH_2$. (III)

Соответственно этим данным и у нас возможны реакции, которые приводят к образованию «сшитых» систем. Подтверждением образования группировки — $NHOCC(CH_3)$ — в сополимерах служит следующее явление: превращение при хранении растворимых сополимеров в нерастворимые, сопровождающееся увеличением содержания углерода и азота в них, в некоторых случаях даже до значения, превышающего содержание этих элементов в каждом из мономеров (табл. 2).

Таким образом, участие в реакциях функциональных групп (—NH_2; >NH и —$COOCH_3$), как и в случае с перекисью бензоила, приводит к об-

Таблица 2

Сополимеризация винилового эфира β-аминоэтанола с метиловым эфиром метакриловой кислоты

№ опыта	Состав исходной смеси в мол. % /г		Выход сополимеров в г		Количество не вошедшего в реакцию винилового эфира β-аминоэтанола в г	Найдено в %			Примерное молярное соотношение эфира и ММА в сополимере (рассчитано по азоту)	Вычислено в %			Примерное молярное соотнош. эфира и ММА в сополимере при наличии в нем группы—$NHOCC(CH_3)$ (количество их)	Вычислено для указан. в предыдущей графе соотношений в %		
	ММА	эфир	фр. I	фр. II		C	H	N		C	H	N		C	H	N
1	0	100	0,7	—	4,3	—	—	16,34	1 : 0	—	—	16,07	—		—	
	0	5						16,27								
2	25	75	2,2	1,1	1,5	I 59,51	8,62	5,76	2 : 3	58,21	8,92	5,9	3 : 5 (1)	59,2	8,6	5,6
	1,39	3,61				59,41	8,72	5,68								
						II 58,68	8,47	8,39	4 : 3	57,38	9,32	8,63	3 : 3 (1)	58,9	8,6	8,0
						58,86	8,42	8,25								
3	50	50	2,0	2,7	—	I 60,86	8,38	3,30	2 : 7	59,02	8,52	3,2	2 : 7 (2)	60,7	8,1	3,4
	2,67	2,33				60,64	8,36	3,23								
						II 61,22	8,35	3,27	2 : 7	59,02	8,52	3,2	2 : 7 (2)	60,7	8,1	3,4
4	75	25				61,06	8,31	3,14								
	3,87	1,13	2,1	2,5	—	I 59,91	8,48	2,97	1 : 4	59,12	8,47	2,87	2 : 8 (1)	59,8	8,2	2,9
						60,11	8,48	2,89								
						II 58,95	8,33	2,82	1 : 4	59,12	8,47	2,87	1 : 4	59,1	8,4	2,87
						59,09	8,41	2,97								

[illegible]нию сополимеров с трехмерной структурой, которые схематично можно изобразить следующим образом:

$$\left[-CH_2-\underset{\underset{CH_3OCOCH(CH_3)CH_2N}{|}}{\overset{CH_3}{\underset{CO}{C}}}-\right]_n-\left[-CH_2-\underset{\underset{CH_2-CH_2-NH}{|}}{\underset{O}{CH}}-\right]_m$$

$$\left[-CH_2-\underset{|}{CH}-\right]_{n_1}\left[-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{}{C}}-\right]_{m_1}$$

[illegible] использовании динитрила азоизомасляной кислоты вместо [illegible]ила, в качестве инициатора реакции взаимодействия винилового [illegible] аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты в сопо[illegible]нию вовлекается метиловый эфир β-[illegible] [illegible]и кислоты и увеличивается вхождение азотсодержащего компонента в сополимер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризация винилового эфира β-аминоэтанола и метилметакрилата

[illegible]ными продуктами для реакции служили: виниловый эфир [illegible]танола, т. кип. 115—117°; n_D^{20} 1,4396; метиловый эфир метакриловой [illegible]оты, т. кип. 38° (66 мм); n_D^{20} 1,4151. В качестве катализатора при[illegible] динитрил азоизомасляной кислоты, который очищался перекри[illegible]цией из метилового спирта и представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. 100°.

[illegible]имеризация проводилась в стеклянных ампулах, которые [illegible] [illegible]гревались в термостате при температуре [illegible]° в течение [illegible] час. [illegible]ию бралось 5 г исходных продуктов в различных молярных соот[illegible] [illegible]ях. Катализатор добавлялся в количестве [illegible]. Во всех опытах [illegible] I сополимера не растворялась в обычных органических раство[illegible] [illegible] очищалась от других продуктов реакции многократным промы[illegible] [illegible]-тоном и серным эфиром. Из раствора путем вакуумной отгонки [illegible]сь растворители и виниловый эфир, не вошедший в реакцию, [illegible] выделялась фракция II сополимера, которую выделить из рас[illegible] [illegible] удалось. Полученные фракции сушились в вакууме при [illegible]°, [illegible]ставляли собой твердые вещества бесцветные или желтые в зави[illegible] от их состава.

[illegible]ет отметить, что фракция II через небольшой промежуток вре[illegible] [illegible]—2 дня) теряла способность растворяться в большинстве [illegible] [illegible] растворителей, поэтому данные анализа [illegible]

Состав сополимеров рассчитывался на основании данных [illegible] [illegible] анализа по азоту с учетом наличия в сополимере группы [illegible] [illegible]$COOCH_3$—. Для сравнения приведены результаты расчета [illegible] подобных «сшивок». Результаты опытов даны в табл. 1. Для срав[illegible] [illegible]ней приведен опыт № 1 по полимеризации винилового эфира [illegible]танола [1].

Полимеризация метилового эфира β-(β-винилоксиэтил) аминоизомасляной кислоты и сополимеризация его с метилметакрилатом

Реакция проводилась в условиях, описанных в предыдущем разделе. Для сополимеризации бралось 3 *г* исходных продуктов в соотношении 1 : 1. При полимеризации метилового эфира β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты реакционная масса в течение всего процесса оставалась жидкой. По окончании опыта из нее отгонялся в вакууме не вошедший в реакцию эфир. Твердый остаток представлял собой полимер, который сушился в вакууме при 40°. Очистить его переосаждением не удалось.

Продукты сополимеризации растворялись в ацетоне. Из раствора серным эфиром (при стоянии) высаживалась фракция I сополимера; она очищалась повторным переосаждением. При отгонке растворителей в вакууме была выделена фракция II сополимера. Обе фракции сушились в вакууме при 40°. Сополимеры представляли собой твердые вещества. Состав их рассчитывался на основании данных элементарного анализа. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Полимеризация метилового эфира β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты и сополимеризация его с метилметакрилатом

№ опыта	Состав исходной смеси в мол. %/г		Выход сополимеров в г		Количество не вошедшего в реакцию метилового эфира β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты	Найдено в %			Вычислено в %			Молярное соотношение эфира и ММА в сополимере при наличии в нем групп —NHOCC(CH_3)— (количество их)
	ММА	эфир	фр. I	фр. II		C	H	N	C	H	N	
1	0 0	100 3	1,2	—	1,7	57,92 58,08	8,01 8,69	7,58 7,54	57,80	9,12	7,50	1 : 0
2	50 1,04	50 1,96	1,8	0,8	—	I 59,86 59,70	8,47 8,57	3,04 3,28	59,8	8,2	2,9	2 : 8(1)
						II —	—	5,05 5,10	—	—	5,10	2 : 4(1)

ВЫВОДЫ

1. Изучена сополимеризация винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты.

2. В сополимеризации принимает участие, кроме исходных мономеров, также продукт их взаимодействия — метиловый эфир β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты, что приводит к образованию двух фракций сополимера для каждого соотношения исходных компонентов.

3. В образовании высокомолекулярных соединений участвуют не только кратные связи, но и другие функциональные группы исходных компонентов, в результате чего получаются сополимеры трехмерной структуры.

4. Осуществлена полимеризация метилового эфира β-(β-винилокси-

этил)аминоизомасляной кислоты и сополимеризация его с метиловым эфиром метакриловой кислоты под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 323.
2. И. А. Чекулаева, Диссертация, М., 1953.
3. E. R. Blout, H. Mark, Monomers, N. Y., London, 1951, стр. 143.
4. P. Bieber, Compt. rend. 231, 291 (1950).
5. M. K. Binovic, Bull. Soc. chim. 16, 206 (1949).
6. D. R. Howton, J. Organ. Chem. 10, 277 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

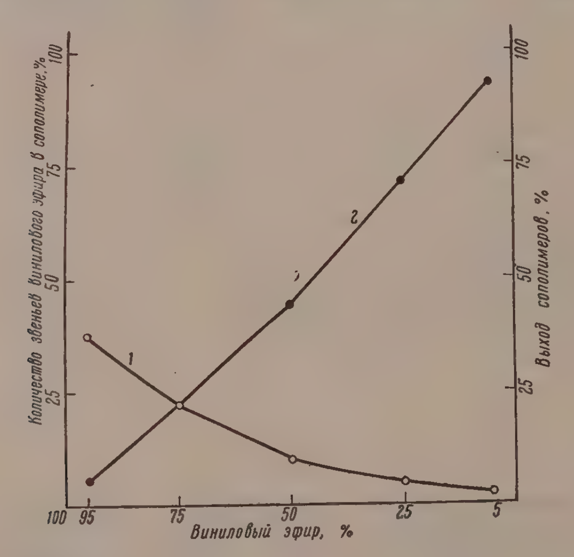
1959, № 1

А. М. ХОМУТОВ, И. А. ШИХИЕВ, Н. В. КОМАРОВ и А. П. АЛИМОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 8. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ γ-КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИХ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В настоящем сообщении изложена реакция сополимеризации метилового эфира метакриловой кислоты и простых виниловых эфиров, содержащих в своем составе атом кремния в γ-положении относительно эфирного кислорода. Изучение сополимеризации проведено только с γ-кремнесодержащими простыми виниловыми эфирами, так как подобные эфиры силанолов, α- и β-кремнесодержащих спиртов еще не синтезированы. Из γ-кремнесодержащих простых виниловых эфиров взяты: простые виниловые эфиры γ-гидроксипропилтриметилсилана [1] и γ-гидроксипропил-



Зависимость молярного состава (*1*) и выходов сополимеров (*2*) метилметакрилата и винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана от концентрации исходных мономеров

метилдиэтилсилана [2]. Сополимеризация названных соединений с метилметакрилатом протекала в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты. На основании полученных экспериментальных данных установлены следующие закономерности: с увеличением в реакционной среде γ-кремнесодержащего винилового эфира снижаются выходы сополимеров и повышается содержание в них звеньев простых виниловых

эфиров (фигура). Аналогичные закономерности наблюдались ранее при сополимеризации простых и сложных виниловых эфиров [3].

На фигуре показано, что содержание γ-кремнесодержащих простых виниловых эфиров в сополимере не превышает 50 мол. %. Полимеризация по радикальному механизму γ-кремнесодержащих простых виниловых

Таблица 1

Сравнение реакционной способности винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана (I) и винилбутилового эфира (II) при сополимеризации с метилметакрилатом (III)

(инициатор динитрил азоизомасляной кислоты; время сополимеризации 100 час.)

Наименование сополимера	Молярные соотношения мономеров в %		Содержание звеньев винилового эфира в сополимере в %
	I, II	III	
Сополимер винилбутилового эфира и метилметакрилата	25	75	36,25
Сополимер винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана и метилметакрилата	25	75	23,63

Таблица 2

Выходы и состав сополимеров метилметакрилата (I) и γ-кремнесодержащих виниловых эфиров (II)

(время сополимеризации 72 час.; молярное соотношение мономеров 1 : 1)

Наименование сополимера	Инициатор	Выход сополимера в %	Молярный состав звеньев сополимера		Содержание Si в %
			I	II	
Сополимер метилметакрилата и винилового эфира γ-гидроксипропилтриметилсилана	Перекись бензоила	41,82	91,57	8,43	2,35 2,83
Сополимер метилметакрилата и винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана		38,90	89,97	10,03	2,47 2,71
Сополимер метилметакрилата с виниловым эфиром γ-гидроксипропилтриметилсилана	Динитрил азоизомасляной кислоты	43,26	88,21	11,19	3,44 3,29
Сополимер метилметакрилата с виниловым эфиром γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана		40,32	90,46	9,54	2,49 2,40

эфиров не установлена. В связи с этим, как уже отмечалось [4], можно допустить, что инициирование реакции сополимеризации и в данном случае начинается через сложный радикал, образующийся в результате присоединения более активного мономера метилметакрилата к радикалу, возникшему при распаде инициатора, например:

$$CH_3-\underset{CN}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot + CH_2=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-COOCH_3 \rightarrow CH_3-\underset{CN}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-$$

Кроме того, произведено сравнение способности к реакции сополимеризации γ-кремнесодержащих виниловых эфиров и винилалкиловых эфиров

Это сравнение показывает, что присутствие кремния в γ-положении у простых виниловых эфиров снижает их реакционную способность (табл. 1).

Для выяснения влияния заместителей у атома кремния γ-кремнесодержащих простых виниловых эфиров на реакцию сополимеризации применены виниловые эфиры γ-гидроксипропилтриметилсилана и γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана. Эти эфиры сополимеризовались с метилметакрилатом в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты. Итоги этих исследований (табл. 2) дают основание сделать вывод, что замещение метильных групп на этильные у γ-кремнесодержащих эфиров снижает несколько выходы сополимеров и почти не влияет на состав сополимеров.

В результате изучения сополимеризации γ-кремнесодержащих простых виниловых эфиров и метилового эфира метакриловой кислоты следует отметить, что присутствие кремния в составе простых виниловых эфиров придает их сополимерам новые свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

γ-Кремнесодержащие виниловые эфиры были приготовлены реакцией винилирования соответствующих кремнеорганических спиртов по методу Фаворского — Шостаковского [1; 2]. Исходные мономеры применялись свежеперегнанные и характеризовались следующими показателями. Виниловый эфир γ-гидроксипропилтриметилсилана: т. кип. 61° (18 *мм*); n_D^{20} 1,4265; d_4^{20} 0,8171. Виниловый эфир γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана: т. кип. 82—83° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4415; d_4^{20} 0,8326. Метиловый эфир метакриловой кислоты: т. кип. 100—101° (756 *мм*); n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 0,9358.

Сополимеризация проводилась в стеклянных ампулах при 60±0,5°. В качестве инициаторов реакции применялись динитрил азоизомасляной кислоты и перекись бензоила в количестве 0,2%. Компоненты реакции брались в различных молярных соотношениях. Реакция протекала непрерывно до получения твердых или высоковязких продуктов. В этих условиях ставились контрольные опыты для изучения полимеризации исходных мономеров. После окончания реакции ампулы охлаждались при 0°. Продукты реакции растворялись в ацетоне и осаждались метанолом, а затем экстрагировались метанолом до отсутствия реакции на двойную связь и сушились до постоянного веса. После этого продукты полимеризации анализировались на углерод, водород, кремний и рассчитывался состав сополимеров. Молярный состав сополимеров нами рассчитан по содержанию кремния.

Сополимеризация винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана и метилового эфира метакриловой кислоты

Для сополимеризации взято 1,92 *г* (0,0103 *мол*) винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана, 3,08 *г* (0,0308 *мол*) метилового эфира метакриловой кислоты (молярное соотношение мономеров 1 : 3) и инициатор реакции динитрил азоизомасляной кислоты в количестве 0,01 *г*. По истечении 100 час. продукт реакции был растворен в ацетоне (продукт набухает), осажден метанолом и вновь растворен в ацетоне. После повторного осаждения сополимера метанолом он промывался последним до отсутствия реакции на двойную связь. Затем сополимер сушился до постоянного веса и анализировался на углерод, водород и кремний. Метанольный раствор после осаждения и промывки сополимера выпаривался и исследовался на содержание исходных мономеров, не вошедших в реакцию сополимеризации. По описанной методике исследовалась сополимеризация винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана с метиловым эфиром метакриловой кислоты и при других молярных соотношениях исход-

ных мономеров. Соотношения исходных мономеров, выходы и состав сополимеров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Выходы и состав сополимеров метилметакрилата (I) и винилового эфира γ-гидроксипропилметилдиэтилсилана (II)

(инициатор динитрил азоизомасляной кислоты; время сополимеризации 100 час.)

Молярное соотношение мономеров в %		Выход сополимера в %	Молярный состав звеньев сополимера в %		Содержание Si в %
I	II		I	II	
100	0	98,63	100	0	—
95	5	92,63	97,34	2,66	0,69
75	25	70,74	95,82	4,18	1,00; 1,27
50	50	43,88	90,32	9,68	2,41; 2,58
25	75	22,06	76,37	23,63	6,70; 6,73
5	95	6,32	62,10	37,90	7,97; 8,02
0	100	Не полимеризуется			

С целью выяснения условий сополимеризации γ-кремнесодержащих виниловых эфиров с метиловым эфиром метакриловой кислоты и влияния природы инициаторов и строения исходных γ-кремнесодержащих виниловых эфиров на процесс сополимеризации были проведены соответствующие испытания для каждого эфира в отдельности. В качестве инициаторов были испытаны динитрил азоизомасляной кислоты и перекись бензоила в количестве 0,2%. Сополимеризация проводилась при 60±0,5° в течение 72 час. Исходные мономеры брались в соотношении 1 : 1. В этих же условиях ставились контрольные опыты для изучения полимеризации исходных продуктов. После окончания реакции ампулы охлаждались, и продукты реакции обрабатывались по описанной методике. Результаты этих испытаний представлены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия сополимеризации виниловых эфиров γ-гидроксипропилтриметил- и метилдиэтилсиланов с метиловым эфиром метакриловой кислоты и получены соответствующие сополимеры.

2. Выходы и состав сополимеров зависят от концентрации γ-кремнесодержащих виниловых эфиров и метилового эфира метакриловой кислоты.

3. Кремнесодержащие виниловые эфиры не полимеризуются под влиянием таких свободнорадикальных инициаторов, как динитрил азоизомасляной кислоты и перекись бензоила.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и И. А. Шихиев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 745.
2. И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский и Н. В. Комаров, Докл. АН АзССР 11, № 11, 757 (1955).
3. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 484.
4. А. М. Хомутов, Диссертация, М., 1954, стр. 22.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Л. С. ФЕДОРОВА

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 10. ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ(ХЛОРФЕНИЛЕН)ЭТИЛА ХЛОРБЕНЗОЛОМ И БЕНЗОЛОМ

Ранее одним из нас вместе с Коршаком и Смирновой [1] было найдено, что полифениленэтил при действии бензола в присутствии хлористого алюминия претерпевает деструкцию, и было показано влияние продолжительности процесса деструкции, концентрации катализатора и деструктирующего вещества на процесс деструкции полифениленэтила. Было установлено также, что реакция поликонденсации дихлорэтана с бензолом в присутствии хлористого алюминия является равновесной и состояние равновесия зависит от соотношения всех компонентов реакционной системы.

Продолжая начатое нами совместно с Коршаком [2, 3] исследование поликонденсации галоидопроизводных бензола с дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия, мы предприняли изучение деструкции поли(хлорфенилен)этила, полученного поликонденсацией дихлорэтана с хлорбензолом, полагая, что деструктивные процессы при поликонденсации хлорбензола с дихлорэтаном играют такую же важную роль, как и при поликонденсации бензола с дихлорэтаном и при других процессах поликонденсации. Для выяснения влияния концентрации хлористого алюминия на процесс деструкции поли(хлорфенилен)этила хлорбензолом была проведена серия опытов, в которых постоянными были соотношение «поли(хлорфенилен)этил : хлорбензол» (по весу), продолжительность реакции (4 часа) и температура реакции (100°), а соотношение «хлористый алюминий: поли(хлорфенилен)этил» изменялось в широких пределах; молекулярный вес исходного поли(хлорфенилен)этила был равен 2330. В качестве продукта деструкции, обладающего наименьшим молекулярным весом, был выделен дихлордифенилэтан. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Деструкция поли(хлорфенилен)этила хлорбензолом

Соотношение «хлористый алюминий:поли (хлорфенилен)этил» (весовое)	Получено в % от веса исходного поли(хлорфенилен)этила		Молекулярный вес поли(хлорфенилен)этила
	дихлордифенилэтана	поли(хлорфенилен)этила	
0,1	5,0	85,0	1980
0,4	40,0	55,0	1660
0,5	58,0	31,0	1500
1,0	60,0	28,5	830
2,0	64,3	27,1	480

Из табл. 1 видно, что увеличение концентрации катализатора приводит к уменьшению выхода поли(хлорфенилен)этила и понижению его молекулярного веса; одновременно происходит увеличение выхода дихлордифе-

нилэтана. Выход дихлордифенилэтана резко возрастает при увеличении концентрации хлористого алюминия до 50% от веса поли(хлорфенилен)-этила; дальнейшее повышение концентрации катализатора мало сказывается на выходе дихлордифенилэтана и поли(хлорфенилен)этила, и отражается только на молекулярном весе поли(хлорфенилен)этила, который продолжает понижаться с ростом концентрации катализатора.

Для выяснения влияния концентрации деструктирующего агента на течение процесса деструкции нами была проведена серия опытов, в которых постоянными были соотношение «хлористый алюминий: поли(хлорфенилен)этил» (1 : 4 по весу), продолжительность реакции (4 часа) и температура реакции (100°), а соотношение «хлорбензол: поли(хлорфенилен)-этил» изменялось в широких пределах; молекулярный вес исходного поли-(хлорфенилен)этила был равен 2330. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Деструкция поли(хлорфенилен)этила хлорбензолом

Соотношение «хлорбензол:поли-(хлорфенилен)-этил» (весовое)	Получено в % от веса исходного поли (хлорфенилен) этила		Молекулярный вес поли-(хлорфенилен)этила
	дихлордифенилэтана	поли(хлорфенилен)этила	
1,5	40,5	53,0	1470
3,0	60,0	33,0	1090
5,0	66,0	31,5	970
10,0	70,0	28,5	800

Из табл. 2 видно, что увеличение концентрации хлорбензола в реакционной смеси приводит к понижению выхода поли(хлорфенилен)этила и уменьшению его молекулярного веса; одновременно повышается выход дихлордифенилэтана. Следует отметить, что наибольшее влияние на выход и молекулярный вес поли(хлорфенилен)этила оказывают уже относительно небольшие количества хлорбензола; при дальнейшем увеличении содержания хлорбензола в реакционной смеси наблюдается значительно меньшее влияние на выход и молекулярный вес поли(хлорфенилен)этила. По мере увеличения содержания хлорбензола в реакционной смеси выход дихлордифенилэтана сначала быстро возрастает, после чего изменяется незначительно.

Результаты опытов по деструкции поли(хлорфенилен)этила хлорбензолом в присутствии хлористого алюминия хорошо согласуются с результатами опытов по деструкции полифениленэтила бензолом в присутствии того же катализатора [1]. Таким образом, можно считать установленным, что ароматический углеводород, являющийся одним из исходных компонентов при получении полиариленалкила, действует как деструктирующее вещество, особенно на ранних стадиях процесса поликонденсации, когда концентрация ароматического углеводорода в реакционной смеси относительно высока.

Известно, что полиэфиры и полиамиды деструктируются не только теми дикарбоновыми кислотами, остатки которых входят как составные части в цепи полимеров, но и другими дикарбоновыми и монокарбоновыми кислотами. Можно было предполагать, что полиариленалкилы могут деструктироваться не только теми ароматическими углеводородами, из которых они синтезированы, но и любыми ароматическими углеводородами. Для проверки этого предположения нами было проведено две серии опытов по деструкции поли(хлорфенилен)этила бензолом в присутствии хлористого алюминия. В первой серии опытов, проведенной для выяснения влияния

концентрации катализатора на процесс деструкции поли(хлорфенилен)этила бензолом, постоянными были соотношение «поли(хлорфенилен)этил : бензол» (1 : 5 по весу), продолжительность реакции (4 часа) и температура реакции (температура кипения бензольного раствора полимера); молекулярный вес исходного поли(хлорфенилен)этила был равен 3340. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при деструкции поли(хлорфенилен)этила бензолом, так же как и при деструкции поли(хлорфенилен)этила хлорбензолом,

Таблица 3

Деструкция поли(хлорфенилен)этила бензолом

Соотношение «хлористый алюминий :поли(хлорфенилен)этил» (весовое)	Получено в % от веса исходного поли(хлорфенилен)этила		Молекулярный вес поли(хлорфенилен)этила	Содержание хлора в поли-(хлорфенилен)-этиле
	монохлордифенилэтана	поли(хлорфенилен)этила		
0,05	5,5	88,0	2770	22,47
0,1	6,0	85,5	2590	25,05
0,2	6,0	74,0	2540	25,40
0,3	15,0	65,0	2260	—
0,4	16,5	64,0	2180	22,57

увеличение концентрации хлористого алюминия в реакционной смеси приводит к уменьшению выхода поли(хлорфенилен)этила и понижению его молекулярного веса. Выход низкомолекулярного продукта деструкции (монохлордифенилэтана) при деструкции поли(хлорфенилен)этила бензолом ниже, чем выход дихлордифенилэтана при деструкции поли(хлорфенилен)этила хлорбензолом. Из результатов, приведенных в табл. 3, видно также, что заметного перехода галоида от поли(хлорфенилен)этила к бензолу не происходит и содержание хлора в продуктах деструкции мало отличается от теоретического содержания хлора в поли(хлорфенилен)этиле, равного 25,58%.

Для выяснения влияния концентрации бензола на деструкцию поли(хлорфенилен)этила бензолом была проведена серия опытов, в которой постоянными были температура реакции (температура кипения бензольного

Таблица 4

Деструкция поли(хорфенилен)этила бензолом

Соотношение «бензол : поли-(хлорфенилен)-этил» (весовое)	Получено в % от веса исходного поли(хлорфенилен)этила		Молекулярный вес поли-(хлорфенилен)-этила
	монохлордифенилэтана	поли(хлорфенилен) этила	
5	15,0	65,0	2260
10	27,0	50,0	1870
20	28,0	44,0	830

раствора полимера), продолжительность реакции (4 часа) и количество хлористого алюминия (6 вес. % от бензола); молекулярный вес исходного поли(хлорфенилен)этила был равен 3340. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что увеличение концентрации деструктирующего агента в реакционной смеси приводит к понижению молекулярного веса поли(хлорфенилен)этила и уменьшению его выхода. Таким образом, деструкция поли(хлорфенилен)этила происходит не только при действии

хлорбензола, но и при действии бензола (в присутствии хлористого алюминия), и, следовательно, деструкция полиариленалкилов может быть проведена не только исходными ароматическими углеводородами, но и любым другим ароматическим углеводородом, содержащим хотя бы один атом водорода, связанный с атомом углерода ароматического кольца и способный замещаться на полиариленалкильный остаток.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения опытов была такая же, как и ранее [1]. Молекулярный вес высокомолекулярных соединений определяли вискозиметрическим методом (в бензоле). При проведении деструкции поли(хлорфенилен)этила хлорбензолом в качестве низкомолекулярного продукта деструкции из продуктов реакции выделяли перегонкой в вакууме при 150—190° (3 *мм*)4,4'-дихлордифенилэтан. После повторной перегонки вещество имело т. кип. 163—164° (3 *мм*). Окислением 4,4'-дихлордифенилэтана разбавленной азотной кислотой (1 : 3) кипячением при атмосферном давлении получена 4-хлорбензойная кислота; т. пл. 239—240° (из воды)

Найдено: *M* 150,0; 148,6
$C_7H_5O_2Cl$. Вычислено: *M* 156,57

В результате деструкции поли(хлорфенилен)этила бензолом в качестве низкомолекулярного продукта образуется 4-хлордифенилэтан, который отгоняют из продуктов реакции в вакууме при 176—180° (4 *мм*); после повторной перегонки вещество кипит при 178 (4 *мм*) и имеет т. пл. 49° (из спирта). По литературным данным 4-хлорфенилэтан плавится при 49° [4]

Найдено %: C 77,34; 77,20; H 5,56; 5,51
$C_{14}H_{13}Cl$. Вычислено %: C 77,59; H 6,04

ВЫВОДЫ

1. Изучена деструкция поли(хлорфенилен)этила хлорбензолом и бензолом в присутствии хлористого алюминия и установлены основные закономерности этого процесса.
2. Поли(хлорфенилен)этил претерпевает деструкцию не только при действии хлорбензола, но и при действии бензола.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
19.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 172.
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 359.
3. В. В. Коршак, Г. С. Колесников и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 353.
4. F. Bergmann, J. Weizman, D. Schapiro, I. Organ. Chem. 9, 408 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 12. ПОЛИЭФИРЫ АЗОБЕНЗОЛ-3,3'- И АЗОБЕНЗОЛ-4,4'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

До настоящего времени в литературе нет данных о полиэфирах ароматических азокислот. С целью изучения влияния на свойства полиэфиров одновременного присутствия в молекуле исходной кислоты ароматического ядра и азогруппы нами были синтезированы и исследованы полиэфиры азобензол-3,3'- и азобензол-4,4'-дикарбоновых кислот. Данные полиэфиры представляли также интерес с точки зрения продолжения нашего исследования [1, 2] по изучению влияния изомерии ароматических дикарбоновых кислот на свойства полиэфиров.

Свойства полученных полиэфиров азобензол-3,3'- и азобензол-4,4'-дикарбоновых кислот и алифатических гликолей различного строения приведены в таблице. Как видно из таблицы, полиэфиры азобензол-3,3'- и азобензол-4,4'-дикарбоновых кислот представляют собой окрашенные в красновато-коричневый цвет, прозрачные или непрозрачные твердые вещества. В ряду полиэфиров азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты и полиметиленгликолей прозрачными полимерами являются полиэфиры трех первых полиметиленгликолей: полиэфиры этиленгликоля, тетраметиленгликоля и пентаметиленгликоля, которые представляют собой твердые аморфные вещества. Увеличение же в исходном гликоле числа метиленовых групп до 6, 10 и 20 сопровождается возрастанием кристалличности полимера от ~10% для полиэфира гексаметиленгликоля до ~90% в случае полиэфира эйкозаметиленгликоля. Температуры размягчения полиэфиров азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты уменьшаются в ряду гликолей: этиленгликоль, тетраметиленгликоль, пентаметиленгликоль, гексаметиленгликоль от 120° для полиэфира этиленгликоля до 48° для полиэфира гексаметиленгликоля. Увеличение в исходном гликоле числа метиленовых групп до 10 и 20 вызывает увеличение температуры размягчения полиэфира до 94°. Подобно полиэфирам алифатических дикарбоновых кислот введение в молекулу гликоля боковой метильной группы сопровождается уменьшением температуры размягчения полимера по сравнению с температурой размягчения полиэфира соответствующего полиметиленового гликоля. Так, температура размягчения полиэфира азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты с пропиленгликолем 83°, в то время как с этиленгликолем 120°.

Полиэфиры азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты обладают весьма незначительной растворимостью в бензоле и спирте; из расплава все они дают длинные нити. Полиэфиры азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты с этиленгликолем, пентаметиленгликолем, пропиленгликолем, в противоположность соответствующим полиэфирам азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты, представляют собой непрозрачные вещества. Наибольшей степенью кристалличности (~80%) обладает полиэфир азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты с этиленгликолем. Введение боковой метильной группы в молекулу исходного гликоля значительно снижает температуру размягчения

полиэфира. Так, полиэфир с пропиленгликолем размягчается при 196°, в то время как полиэфир этиленгликоля имеет температуру размягчения 365°. Растворимость в этиловом спирте и бензоле полиэфира азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты и этиленгликоля крайне незначительна.

Сопоставление между собой полиэфиров азобензол-3,3'-и азобензол-4,4'-дикарбоновых кислот показывает, что они заметно отличаются друг от друга. Изменение взаимного расположения в исходной азокислоте карбоксильных групп вызывает изменение свойств получаемых из них полиэфиров. Полиэфиры азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты обладают большей степенью кристалличности; их температуры размягчения лежат значительно выше температур размягчения соответствующих полиэфиров азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты; они менее растворимы.

Таким образом, нарушение симметрии молекулы исходной дикарбоновой кислоты, связанное с изменением взаимного расположения в ней карбоксильных групп, для первых членов полиэфиров гомологического ряда гликолей приводит к нарушению упорядоченности цепей, к уничтожению кристалличности. Конечно, при подборе специальных условий или при весьма длительном стоянии при комнатной температуре эти полиэфиры, возможно, и закристаллизуются. Однако годовое стояние этих полимеров при комнатной температуре в неизменившемся состоянии указывает на то, что если они и способны кристаллизоваться, то эта способность в обычных условиях (комнатная температура) у них заторможена.

Увеличение степени кристалличности полиэфиров азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты с увеличением числа метиленовых групп в гликоле (полиэфиры гексаметиленгликоля → декаметиленгликоля → эйкозаметиленгликоля) может быть объяснено возрастанием роли метиленовой цепочки, удельный вес которой в повторяющемся звене полимера возрастает, при переходе к более высоким гомологам гликолей. Очевидно, ответственной за кристалличность в этих случаях будет полиметиленовая, алифатическая цепочка, поскольку хорошо известно, что полиэтилен имеет хорошо упорядоченную структуру.

В одном из предыдущих сообщений [2] нами были описаны полиэфиры m,m'- и p,p'-дифенилдикарбоновых кислот. Эти полимеры от соответствующих полиэфиров азобензол-3,3'- и азобензол-4,4'-дикарбоновых кислот отличаются лишь тем, что у последних ароматические ядра дикарбоновой кислоты разделены группой $-N=N-$. Для выяснения влияния на свойства полиэфиров наличия в ароматической дикарбоновой кислоте азогруппы целесообразно сопоставить друг с другом соответстующие полиэфиры дифенилдикарбоновых и азобензолдикарбоновых кислот. Конечно, было бы весьма интересно сопоставить также свойства полиэфиров азобензолдикарбоновых кислот с соответствующими полиэфирами дифенилэтан- и дифенилэтилендикарбоновых кислот. Однако в настоящее время мы лишены возможности это сделать в полной мере, поскольку мы располагаем лишь данными о полиэфире p,p'-дифенилэтандикарбоновой кислоты с этиленгликолем.

Полиэфиры короткочленных гликолей (этиленгликоля, пропиленгликоля, пентаметиленгликоля, диэтиленгликоля) и азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты имеют температуры размягчения более высокие, чем соответствующие полиэфиры p,p'-дифенилдикарбоновой кислоты. Так, температуры размягчения полиэфиров азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты и p,p'-дифенилдикарбоновой кислоты с этиленгликолем равны 365 и 330° соответственно, с пропиленгликолем 196 и 130°.

Степень кристалличности у данных полиэфиров азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты выше. Так, кристалличность полиэфиров этиленгликоля с азобензол-4,4'-дикарбоновой кислотой и p,p'-дифенилдикарбоновой кислотой составляют ~80 и ~50% соответственно, полиэфиров пропиленгликоля — ~70 и ~50%. Полиэфиры гексаметиленгликоля с азобензол-4,4'-дикарбоновой и p,p'-дифенилдикарбоновой кислотами имеют приблизи-

Таблица

Полиэфиры азобензолдикарбоновых кислот

№ по пор.	Исходные вещества, из которых получен полиэфир	Температура в °С			Растворимость в г/л		$\eta_{уд}$(0,5% р-ра полиэфира в крезоле)	Кристалличность	Поведение полиэфира при вытягивании из расплава	Внешний вид полиэфира
		размягчения	перехода в вязко-жидкое состояние	текучести	бензол	спирт				
	Диметиловый эфир азобензол-3,3′-дикарбоновой кислоты									
1	Этиленгликоль	120—122	82	103	0,4	6,6	0,09	Аморфный	Дает длинные нити	Темно-красного цвета, прозрачный, твердый
2	Тетраметиленгликоль	60—63	—	—	—	—	0,05	То же	То же	То же
3	Пентаметиленгликоль	56—59	27	46	1,2	1,9	0,07	» »	» »	» »
4	Гексаметиленгликоль	48—51	27	—	1,2	3,9	0,06	~10%	» »	Коричневатого цвета, полупрозрачный
5	Декаметиленгликоль	91—93	79	96	0,8	2,9	0,09	~70%	» »	Коричневатого цвета, непрозрачный, твердый
6	Эйкозаметиленгликоль	94—97	—	100	—	—	0,05	~90%	» »	То же
7	Пропиленгликоль	83—86	—	—	—	—	0,05	Аморфный	» »	Темно-красного цвета, прозрачный
8	Диэтиленгликоль	80—83	44	70	1,4	—	0,13	»	» »	» »
	Диметиловый эфир азобензол-4,4′-дикарбоновой кислоты									
1	Этиленгликоль	365	—	—	0,2	0,9	—	~80%	Нитей не дает	Коричневатого цвета, твердый, непрозрачный
2	Пентаметиленгликоль	171—175	—	—	—	—	0,05	~30%		То же
3	Гексаметиленгликоль	193—202	—	—	—	—	0,06	~60%	»	Красного цвета, непрозрачный, твердый
4	Пропиленгликоль	196—202	—	—	—	—	0,05	~70%	»	То же
5	Диэтиленгликоль	170—175	—	—	0,2	—	0,13	Аморфный	»	Красного цвета, твердый

тельно одинаковые температуры размягчения. Увеличение различия в температурах размягчения у полиэфиров азобензол-4,4′-дикарбоновой кислоты и короткочленных гликолей и уничтожение различия в температурах размягчения более высокочленного гликоля, очевидно связано с уменьшением влияния азогруппы с ростом алифатической цепочки в гликоле. Начиная с определенного числа метиленовых групп в исходном гликоле, влияние на свойства азогруппы будет уничтожено и определяющим будет влияние гликоля.

Сопоставление полиэфиров азобензол-4,4′-дикарбоновой p,p'-дифенил- и p,p'-дифенилэтандикарбоновых кислот представляет интерес также и с точки зрения подтверждения или опровержения обсуждавшегося в предыдущей статье предположения [3, 4] о влиянии на температуру плавления полиэфира сопряжения между карбонильными группами ароматических дикарбоновых кислот и ароматическим ядром. При этом мы исходили из следующего соображения. Если предположение о том, что наличие указанной сопряженной системы, способствующей повышению температуры плавления полиэфира, верно, то в случае полиэфиров, например этиленгликоля и азобензол-4,4′-дикарбоновой кислоты, температура плавления полимера должна быть не ниже, а выше, чем температура плавления полиэфира этиленгликоля с p,p'-дифенилдикарбоновой кислотой. Это должно произойти, во-первых, потому, что сопряжение в молекуле азобензол-4,4′-дикарбоновой кислоты сохранено благодаря наличию между атомами азота двойной связи. Электроотрицательность же азота, составляющая 3,0 eV, меньше электроотрицательности кислорода, которая равна 3,5 eV; во-вторых, бóльшая электроотрицательность азота по сравнению с углеродом (электроотрицательность углерода составляет 2,5 eV) обуславливает бóльшую полярность карбонильной группы в молекуле азобензол-4,4′-дикарбоновой кислоты по сравнению с полярностью карбонильной группы в молекуле p,p'-дифенилдикарбоновой кислоты. В результате этого в полиэфире азобензол-4,4′-дикарбоновой кислоты должно иметь место более сильное межцепное взаимодействие между макромолекулами, что способствует повышению температуры плавления полимера.

Сопоставление температур размягчения полиэфиров этиленгликоля с азобензол-4,4′-дикарбоновой кислотой (т. разм. 365°), с p,p'-дифенилдикарбоновой (т. разм. 330°) и p,p'-дифенилэтандикарбоновой кислотами (т. разм. 212°) показывает, что температура размягчения полиэфира p,p'-дифенилэтандикарбоновой кислоты на 153° ниже температуры размягчения полиэфира азобензол-4,4′-дикарбоновой кислоты и на 118° ниже полиэфира p,p'-дифенилдикарбоновой кислоты. В то же время температура размягчения полиэфира азобензол-4,4′-дикарбоновой кислоты превышает температуру размягчения полиэфира p,p'-дифенилдикарбоновой кислоты.

Эти данные могут служить доказательством влияния сопряжения на повышение температур размягчения полиэфиров типа полиэтилентерефталата, полиэфира этиленгликоля с p,p'-дифенилдикарбоновой кислотой и т. п. Возможно, это происходит из-за большей жесткости полимерной цепи, содержащей звенья с сопряженными двойными связями, а также за счет увеличения у таких полиэфиров межцепного взаимодействия за счет наличия в остатках кислоты более полярных карбонильных групп.

В противоположность полиэфирам азобензол-4,4′-дикарбоновой кислоты полиэфиры азобензол-3,3′-дикарбоновой кислоты и m,m'-дифенилдикарбоновой кислоты почти не отличаются по своим температурам размягчения. Это происходит, вероятно, вследствие преобладающего влияния на свойства полиэфиров несимметричности расположения карбоксильных групп в исходной кислоте, обусловливающее нарушение плотной упаковки полимерных цепей. Как полиэфиры азобензол-3,3′-дикарбоновой кислоты, так и полиэфиры m,m'-дифенилдикарбоновой кислоты обладают способностью при сравнительно небольших удельных

вязкостях давать при вытягивании из расплава длинные нити. Как те, так и другие полиэфиры полиметиленовых гликолей, вплоть до полиэфира декаметиленгликоля, представляют собой прозрачные, аморфные вещества (правда, у полиэфира гексаметиленгликоля и азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты степень кристалличности ~10%). Основное различие этих двух типов полиэфиров заключается в окрашенности полимеров азобензолдикарбоновой кислоты, в то время как полиэфиры *m,m'*-дифенилкарбоновой кислоты бесцветны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Азобензол-3,3'-дикарбоновая кислота и ее диметиловый эфир. Синтез азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты осуществляли по следующей схеме:

$$\underset{NH_2}{C_6H_4}\text{—COOH} \rightarrow \underset{N_2Cl}{C_6H_4}\text{—COOH} \rightarrow \underset{COOH}{C_6H_4}\text{—N=N—}\underset{COOH}{C_6H_4}$$

Диазотирование *m*-аминобензойной кислоты и разложение образовавшегося диазосоединения проводилось по методике, описанной для синтеза дифеновой кислоты из антраниловой кислоты [5]. Выход сырой азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты составляет 43% от теорет.

Диметиловый эфир азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты. Диметиловый эфир азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты получался этерификацией кислоты метиловым спиртом (на 20 *г* кислоты бралось ~350 *мл* спирта) в присутствии хлористого водорода. Полученный эфир очищался перекристаллизацией из бензола с последующим промыванием метиловым спиртом. Выход составляет ~20%; т. пл. 161—163°. По литературным данным [6]: т. пл. 163° (из уксусной кислоты)

	Найдено %:	C 64,64; 64,38;	H 4,68; 4,61;	O 21,37; 21,42;	N 9,74; 9,77
$C_{16}H_{14}O_4N_2$.	Вычислено %:	C 64,42;	H 4,69;	O 21,48;	N 9,37

Азобензол-4,4'-дикарбоновая кислота и ее диметиловый эфир. Азобензол-4,4'-дикарбоновую кислоту синтезировали аналогично азобензол-3,3'-дикарбоновой кислоте, исходя из *p*-аминобензойной кислоты. Выход сырой азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты составляет ~48% от теорет.

Диметиловый эфир азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты. Получить диметиловый эфир азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты этерификацией кислоты метиловым спиртом в присутствии хлористого водорода не удалось. Полученный таким путем продукт плавился лишь при 183°. По литературным данным диметиловый эфир азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты плавится при 242° [6]. Поэтому диметиловый эфир азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты получался через хлорангидрид кислоты. Сырой диметиловый эфир азобензол-4,4-дикарбоновой кислоты многократно перекристаллизовывали из хлороформа, частично доосаждая продукт из хлороформенного раствора метанолом. При перекристаллизации было выделено несколько фракций, отличающихся различной растворимостью в хлороформе и по температурам плавления. Для синтеза полиэфиров был взят диметиловый эфир азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты, плавящийся при 240—241°

	Найдено %:	C 64,39; 64,10;	H 4,60; 4,77;	O 21,49; 21,72;	N 9,08; 9,41
$C_{16}H_{14}O_4N_2$.	Вычислено %:	C 64,42;	H 4,69;	O 21,48;	N 9,39

Синтез полиэфиров. Полиэфиры азобензол-3,3'- и азобензол-4,4'-дикарбоновых кислот получались поликонденсацией диметиловых эфиров этих

* В экспериментальной работе принимали участие лаборанты В. С. Артемова и Д. Т. Морозова.

кислот с соответствующим гликолем в присутствии гидроокиси лития в качестве катализатора.

Удельные вязкости 0,5%-ных растворов полиэфиров в крезоле определялись в вискозиметре Оствальда при температуре 20°. Определение температур размягчения, перехода в вязко-жидкое и текучее состояние растворимости осуществлялось методами, описанными ранее [2]. Степень кристалличности полимеров определялась рентгенографически.

Рентгенографическое исследование полиэфиров было выполнено в лаборатории рентгеноструктурного анализа (руководитель А. И. Китайгородский) Ю. Т. Стручковым и А. И. Ефимовой, которым мы выражаем нашу признательность.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и исследованы полиэфиры азобензол-3,3′-и азобензол-4,4′-дикарбоновых кислот и алифатических гликолей различного строения.

2. Обсужден вопрос о влиянии на свойства полиэфиров ароматических дикарбоновых кислот азогруппы и взаимного расположения в дикарбоновой кислоте карбоксильных групп.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 730.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 737.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 998.
4. O. Edgar, R. Hill, J. Polymer. Sci., 8, 1 (1952).
5. E. R. Atkinson, H. J. Lawer, Сб. Синтезы органических препаратов. **I**, 209 (1949).
6. F. Meyer, Ann. **326**, 343 (1903).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 13. ПОЛИЭФИРЫ *p*-КСИЛИЛЕНГЛИКОЛЯ

В предыдущих сообщениях [1—3] нами были рассмотрены полиэфиры, содержащие ароматические ядра в остатках дикарбоновой кислоты. С целью изучения влияния на свойства полиэфира ароматического ядра, находящегося в молекуле гликоля, нами были синтезированы и исследованы полиэфиры *p*-ксилиленгликоля с дикарбоновыми кислотами алифатического и ароматического ряда различного строения.

В табл. 1 приведены данные о полиэфирах *p*-ксилиленгликоля и дикарбоновых кислот алифатического ряда. Все эти полимеры за исключением полиэфира малоновой кислоты представляют собой бесцветного или кремоватого цвета твердые вещества. Наиболее высокоплавким является полиэфир *p*-ксилиленгликоля со щавелевой кислотой. В ряду полиэфиров *p*-ксилиленгликоля и алифатических дикарбоновых кислот — от щавелевой до себациновой — в изменении температур размягчения сохраняется закономерность, аналогичная той, которая наблюдалась у полиэфиров четночленных полиметиленгликолей. Полиэфиры *p*-ксилиленгликоля и дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле плавятся выше полиэфиров соседних дикарбоновых кислот с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Температура размягчения полиэфиров нечетночленных дикарбоновых кислот возрастает по мере накопления метиленовых групп в исходной дикарбоновой кислоте. В ряду полиэфиров четночленных дикарбоновых кислот температуры размягчения уменьшаются от 210° для полиэфира щавелевой кислоты до 76° для полиэфира пробковой кислоты, обладающего наименьшей температурой размягчения. Начиная с полиэфира пробковой кислоты, увеличение числа метиленовых групп в кислоте сопровождается увеличением температуры размягчения. Высокую температуру размягчения полиэфира *p*-ксилиленгликоля со щавелевой кислотой можно объяснить подобно тому, как в случае полиэфиров щавелевой кислоты с алифатическими гликолями, влиянием карбонильных групп щавелевой кислоты, удельный вес которых в повторяющемся звене полимера велик и взаимодействие которых к тому же усилено благодаря их соседству. Разделение карбоксильных групп кислоты метиленовыми группами (полиэфиры янтарной, адипиновой, пробковой кислот) уменьшает этот эффект, что и сказывается в понижении температур размягчения полиэфиров этих кислот. У полиэфиров же длинноцепных дикарбоновых кислот преобладающее влияние на температуру размягчения будет оказывать число метиленовых групп кислоты, стремящееся в пределе приблизить температуру размягчения полиэфира к температуре размягчения полиэтилена. Снять на консистометре термомеханические кривые для всех образцов мы не имели возможности ввиду незначительных количеств некоторых из них. Однако, основываясь на тех данных, которые были получены, можно сказать, что характер изменения температур перехода в вязко-жидкое состояние от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты такой же, что и изменение их температур плавления.

Таблица 1

Полиэфиры *p*-ксилиленгликоля

Кислота, из которой получен полиэфир *p*-ксилиленгликоля	Температура в °C			Растворимость в г/л		$\eta_{уд}$ 0,5%-ного р-ра полиэфира в крезоле	Поведение полиэфира при вытягивании из расплава	Внешний вид полиэфира
	размягчения	перехода в вязко-жидкое состояние	текучести	бензол	спирт			
Щавелевая	210—214	—	—	1,4	1,1	Не раствор.	Нитей не дает	Твердый, белого цвета, непрозрачный
Малоновая	~36—40	—	—	—	—	»	» » »	Несколько эластичный, прозрачный
Янтарная	103—108	103	115	1,1	0,6	»	Дает короткие нити	Твердый, белого цвета, непрозрачный
Глутаровая	54—58	53	63	45,5	1,5	0,15	Дает средние нити	Кремового цвета, непрозрачный
Адипиновая	78—81	78	81	8,2	1,5	0,167	То же	То же
Пимелиновая	63—66	—	—	—	—	0,05 (бензол)	Дает короткие нити	Белого цвета, непрозрачный
Пробковая	76—79	—	—	—	—	0,135	То же	То же
Азелаиновая	74—79	73—74	80—81	47,3	0,65	0,285	Дает средние нити	Кремового цвета, непрозрачный
Себациновая	86—88	86	88	47,8	1,9	0,131	Нитей не дает	То же
Гексадекандикарбоновая	90—91	—	—	—	—	0,234	Дает длинные нити	» »
Дигликолевая	80—87	60	93	0,3	5,2	0,2	» » »	» »
Тиодивалериановая	45—48	45	47	39,6	4,6	0,07	Нитей не дает	Воскоподобный, белый, непрозрачный
Сульфонилдивалериановая	107—110	81	105	0,7	—	0,082	Дает короткие нити	Кремоватого цвета, непрозрачный

Растворимость полиэфиров *p*-ксилиленгликоля и алифатических дикарбоновых кислот в спирте весьма незначительна и не превышает у исследованных образцов ~2 *г/л*. Лучше растворимы полиэфиры глутаровой, азелаиновой и себациновой кислот в бензоле (~45 *г/л*). Из тех данных, которыми мы располагаем, можно сказать, что полиэфиры нечетночленных дикарбоновых кислот лучше растворимы в бензоле, чем полиэфиры соседних четночленных дикарбоновых кислот. Так, растворимость в бензоле полиэфира глутаровой кислоты 46 *г/л*, а полиэфира адипиновой кислоты — 8 *г/л*. Полиэфиры азелаиновой и себациновой кислот имеют приблизительно одинаковые растворимости в бензоле, несмотря на то что удельная вязкость 0,5%-ного раствора полиэфира азелаиновой кислоты в крезоле более чем вдвое выше удельной вязкости полиэфира себациновой кислоты. Значительно лучше, чем в бензоле и спирте, растворимы полиэфиры *p*-ксилиленгликоля в крезоле. Однако первые члены: полиэфиры щавелевой, малоновой и янтарной кислот не растворяются в нем настолько, чтобы можно было определить удельные вязкости 0,5%-ных растворов этих полимеров в крезоле. Большинство полиэфиров *p*-ксилиленгликоля и алифатических дикарбоновых кислот при данных удельных вязкостях при вытягивании из расплава не дает длинных нитей.

Изменение строения полиметиленовой дикарбоновой кислоты оказывает влияние на свойства полиэфиров *p*-ксилиленгликоля. Замена одной из метиленовых групп в молекуле глутаровой кислоты на простую эфирную связь (полиэфир дигликолевой кислоты), подобно полиэфирам алифатических гликолей, сопровождается увеличением температуры размягчения полимера. Так, полиэфир *p*-ксилиленгликоля с дигликолевой кислотой размягчается при 80°, в то время как температура размягчения полиэфира глутаровой кислоты 54°. Аналогичное явление имеет место и при введении в молекулу полиметиленовой дикарбоновой кислоты сульфоновой группы. Сульфидная же связь, наоборот, уменьшает температуру размягчения полиэфира.

Для выяснения влияния на свойства полиэфира наличия в полимерной цепи в остатках гликоля ароматического ядра целесообразно сравнить полиэфиры *p*-ксилиленгликоля с соответствующими полиэфирами гликоля алифатического ряда, гексаметиленгликоля. В табл. 2 приведены полученные нами ранее данные [4] о температурах размягчения и растворимости полиэфиров гексаметиленгликоля, а также разность в температуре размягчения полиэфиров *p*-ксилиленгликоля и гексаметиленгликоля.

Таблица 2

Сравнение свойств полиэфиров *p*-ксилиленгликоля и гександиола-1,6

Кислота, из которой получен полиэфир	Температура размягчения полиэфиров гександиола-1,6 в °С	Разность в температурах размягчения полиэфиров *p*-ксилиленгликоля и гександиола-1,6 в °С	Растворимость полиэфиров гександиола-1,6 в *г/л*	
			бензол	спирт
Щавелевая	70—72	140	186,1	3,1
Янтарная	52—55	51	171,1	5,3
Глутаровая	28—34	26	174,1	20
Адипиновая	55—58	23	189,9	8,9
Пимелиновая	52—55	11	177,5	14,0
Пробковая	61—65	25	172,9	3,9
Азелаиновая	52—55	22	210	12,5
Себациновая	65—68	21	181,2	4,9

Наибольшая разность в температуре размягчения приходится на полиэфиры щавелевой и янтарной кислот. У полиэфиров более высокочленных дикарбоновых кислот эта разность приблизительно одинакова (за исключением полиэфира пимелиновой кислоты) и составляет 20—26°.

Представляло интерес проследить, как изменяются свойства полиэфиров *p*-ксилиленгликоля при значительном изменении строения дикарбоновой кислоты. С этой целью нами были синтезированы полиэфиры *p*-ксилиленгликоля с ароматическими дикарбоновыми кислотами различного строения, а также с транс- и цис-гексагидротерефталевыми кислотами. Увеличение температур размягчения полиэфиров алифатических дикарбоновых кислот с *p*-ксилиленгликолем по сравнению с полиэфирами гексаметиленгликоля позволяло надеяться, что подобное явление будет усиливаться при применении для синтеза вместо алифатических ароматических дикарбоновых кислот. В табл. 3 приведены данные о полиэфирах *p*-ксилиленгликоля с ароматическими и гидроароматическими дикарбоновыми кислотами. Некоторые из этих полиэфиров представляют собой непрозрачные, бесцветные или кремоватого цвета твердые вещества; другие же, наоборот, прозрачны. В ряду полиэфиров изомерных фталевых кислот наибольшей температурой размягчения (238°) обладает полиэфир *p*-ксилиленгликоля с терефталевой кислотой, наименьшей (56°) — полиэфир фталевой кислоты. Промежуточное значение (94°) приходится на полиэфир изофталевой кислоты. Таким образом, изменение взаимного расположения карбоксильных групп в молекуле фталевой кислоты оказывает существенное влияние на температуру размягчения полимера, причем в понижении температур размягчения при переходе от одного изомера кислоты к другому сохраняется та же закономерность, что и наблюдаемая нами ранее для полиэфиров этих кислот с алифатическими гликолями [1]. Нарушение плотности упаковки полимерных цепей, создаваемое расположением карбоксильных групп в кислоте не в параположении, а в мета-и ортоположениях приводит к уничтожению кристалличности полимера. Так, полиэфиры *p*-ксилиленгликоля с изофталевой и ортофталевой кислотами представляют собой совершенно прозрачные вещества, в то время как полиэфир терефталевой кислоты сразу же после прекращения реакции становится непрозрачным и имеет степень кристалличности ~70%.

Сопоставление температур размягчения полиэфиров *p*-ксилиленгликоля с терефталевой (т. разм. 238°) и адипиновой кислотами (т. разм. 78°), полиэфиров терефталевой кислоты с гексаметиленгликолем (т. разм. 148°) и *p*-ксилиленгликолем (т. разм. 238°), полиэфира терефталевой кислоты с *p*-ксилиленгликолем (т. разм. 238°) и полигексаметиленадипината (т. разм. 55°) показывает, что замена четырех метиленовых групп как в кислоте, так и в гликоле на ароматические ядра сопровождается значительным повышением температуры размягчения полиэфира. Наиболее эффективным является замена метиленовых групп или одновременно в обоих компонентах или же в дикарбоновой кислоте. Так, разность в температурах размягчения полиэфира *p*-ксилиленгликоля и терефталевой кислоты с полигексаметиленадипинатом составляет 183°, полиэфиров *p*-ксилиленгликоля с терефталевой и адипиновой кислотами 160°, в то время как в случае полиэфира терефталевой кислоты с *p*-ксилиленгликолем и гексаметиленгликолем она равна всего 90°. Подобное соотношение сохраняется и для следующих пар полиэфиров: *p*-ксилиленгликоля с изофталевой (т. разм. 94°) и глутаровой (т. разм. 54°) кислотами; полиэфира изофталевой кислоты с *p*-ксилиленгликолем (т. разм. 94°) и гексаметиленгликолем (т. разм. 75°); полиэфира *p*-ксилиленгликоля с изофталевой кислотой (т. разм. 94°) и полигексаметиленглутаратом (т. разм. 28°), несмотря на то, что полиэфир изофталевой кислоты с гексаметиленгликолем и полигексаметиленглутарат кристалличны (как правило, температура размягчения кристаллического полимера выше, чем у аморфного).

Несколько иная картина имеет место при сопоставлении температур размягчения следующих пар полиэфиров: полиэфиров *p*-ксилиленгликоля с фталевой (т. разм.60°) и янтарной кислотами (т. разм. 103°); полиэфиров фталевой кислоты с *p*-ксилиленгликолем (т. разм. 60°) и гексаметиленгликолем (т. разм. 0°); полиэфира фталевой кислоты с *p*-ксилиленгликолем

Таблица 3

Полиэфиры *p*-ксилиленгликоля

Кислота, из которой получен полиэфир *p*-ксилиленгликоля	Температура в °C			$\eta_{уд}$ (0,5%-ного р-ра полиэфира в крезоле)	Кристалличность	Поведение полиэфира при вытягивании из расплава	Примечания
	размягчения (в капилляре)	перехода в вязко-жидкое состояние	текучести				
Терефталевая	238—242	—	—	**	~70%	Нити не дает	Твердый, белого цвета, непрозрачный, растворимость: в бензоле 1,2 г/л, в спирте 0,8 г/л
Изофталевая	94—100	62	82	0,09		Дает длинные нити	Твердый, слегка окрашенный, прозрачный; растворимость в бензоле 14,2 г/л
Фталевая	56—64	38	60	0,1	Аморфный	То же	Твердый, слегка окрашенный, прозрачный; растворимость: в бензоле при $\eta_{уд}$ 0,05—25,2 г/л, в спирте 1,4 г/л
m, *p*-Дифенилдикарбоновая	110—120	86—87*	—	0,08	»	» »	Твердый, бесцветный почти прозрачный
m,*m'*-Дифенилдикарбоновая	102—112	64	95	0,113	»	» »	Твердый, слегка окрашенный, прозрачный
Дифеновая	63—67	42	65	0,07	»	» »	Твердый, бесцветный, прозрачный; растворимость: в бензоле при $\eta_{уд}$ 0,05—39,9 г/л, в спирте 1,8 г/л
2,5-Диметилтерефталевая	232—238	—	—	0,07		Нитей не дает	Твердый, кремового цвета, непрозрачный
Дифенилметан-3,3'-дикарбоновая	74—80	51	71	0,07		Дает длинные нити	Твердый, слегка окрашенный, непрозрачный
Дифенилметан-4,4'-дикарбоновая	189—192	—	—	0,136	»	То же	Твердый, белого цвета, непрозрачный
Дифенилкето-4,4'-дикарбоновая	203—208	—	—	0,09		» »	Твердый, слегка окрашенный, по краям прозрачный, в масле непрозрачный
Дифенилэтан-4,4'-дикарбоновая	185—200	—	—	0,09	~50%	Дает короткие нити	Твердый, непрозрачный, кремоватого цвета
p-Фенилендиуксусная	162—168	—	—	0,125		Нити не дает	Твердый, слегка окрашенный, непрозрачный
Транс-гексагидротерефталевая	50—60	—	—	0,09		Дает средние нити	Твердый, слегка окрашенный, прозрачный
Цис-гексагидротерефталевая	28—30	—	—	0,07		Дает короткие нити	Бесцветный, прозрачный, несколько эластичный

* Температура стеклования определена на приборе Лазуркина при напряжении сдвига 0,5 $кг/мм^2$.
** Полиэфир в крезоле растворить не удалось.

(т. разм. 60°) и с полигексаметиленсукцинатом (т. разм. 52°). Замена янтарной кислоты на фталевую приводит к первом случае не к увеличению, а к уменьшению температуры размягчения полиэфира. Возможно, это происходит из-за нахождения данных полимеров в разных состояниях: полиэфир янтарной кислоты с *p*-ксилиленгликолем кристалличен, в то время как полиэфир фталевой кислоты с *p*-ксилиленгликолем аморфен. Возможно, что при очень длительном стоянии (у нас полиэфиры после годового стояния оставались прозрачными) или в специальных условиях эти аморфные полимеры закристаллизуются и температура их размягчения повысится. Однако в обычных условиях полиэфиры *p*-ксилиленгликоля с фталевой кислотой находятся в аморфном состоянии. Следовательно, не всегда замена алифатической цепочки в исходных компонентах на ароматическое ядро должна привести к получению полимера, размягчающегося при более высокой температуре. У несимметрично построенных ароматических дикарбоновых кислот вследствие нарушения плотности упаковки полимерных цепей возможно уменьшение или уничтожение кристалличности и понижение температуры размягчения.

Влияние на температуру размягчения взаимного расположения в ароматической дикарбоновой кислоте карбоксильных групп можно проследить и на полиэфирах двуядерных ароматических дикарбоновых кислот: дифеновой, *m,m'*-дифенилдикарбоновой и *m,p*-дифенилдикарбоновой. Наименьшей температурой размягчения (63°) в этом случае обладает полиэфир, полученный из дифеновой кислоты, обеспечивающей более рыхлую упаковку полимерных цепей, вследствие соответствующего расположения в кислоте карбоксильных групп. Наибольшая температура размягчения (110°) приходится на полиэфир *m, p*-дифенилдикарбоновой кислоты. То же самое можно сказать и в отношении температур перехода в вязко-жидкое состояние: полиэфир *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислоты обладает более высокой температурой перехода, чем полиэфир дифеновой кислоты. Сопоставление температур размягчения полиэфиров *p*-ксилиленгликоля с изофталевой и *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислотами, полиэфиров фталевой и дифеновой кислот показывает, что увеличение в молекуле дикарбоновой кислоты числа ароматических ядер сопровождается некоторым увеличением температуры размягчения и перехода в вязко-жидкое состояние, однако это увеличение незначительно. Очевидно, преобладающее влияние на температуры размягчения в этих случаях будет оказывать не увеличение числа ароматических ядер в дикарбоновой кислоте, а взаимное расположение в кислоте карбоксильных групп. Изменение взаимного расположения карбоксильных групп в дифенилметандикарбоновых кислотах также отражается на свойствах получаемых из них полиэфиров. Так, полиэфир дифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты представляет собой аморфный полимер, размягчающийся при 74°, в то время как полиэфир дифенилметан-4,4'-дикарбоновой кислоты непрозрачен и плавится при 189°. Таким образом, нарушение плотности упаковки у одного из этих полиэфиров вследствие нарушения симметричности ароматической дикарбоновой кислоты приводит к уничтожению кристалличности полимера или, во всяком случае, к значительному затруднению кристаллизации. Увеличение числа метиленовых групп между ароматическими ядрами от одной до двух сопровождается некоторым понижением температуры размягчения полимера. Так, полиэфир *p*-ксилиленгликоля с дифенилметан-4,4'-дикарбоновой кислотой плавится при 189°, полиэфир с дифенилэтан-4,4'-дикарбоновой кислотой плавится при 185°. Несколько увеличивается температура размягчения полиэфира при замене метиленовой группы в ароматической дикарбоновой кислоте полярной, карбонильной группой: температура размягчения полиэфира дифенилкето-4,4'-дикарбоновой кислоты 203°, в то время как у полиэфира дифенилметан-4,4'-дикарбоновой кислоты она 189°.

Замена двух атомов водорода в молекуле терефталевой кислоты в по-

ложении 2,5 на метильные группы сопровождается уменьшением температуры размягчения полиэфира *p*-ксилиленгликоля на 6° по сравнению с полиэфиром терефталевой кислоты. Более заметно уменьшается температура плавления полимера при удалении функциональных групп от ароматического ядра. Так, полиэфир *p*-ксилиленгликоля с *p*-фенилендиуксусной кислотой плавится при 162°, в то время как с терефталевой — при 238°. Наличие карбоксильных групп в ароматической дикарбоновой кислоте непосредственно у ароматического ядра является фактором, обуславливающим повышение температуры плавления полимера.

Таким образом, характерным для полиэфиров *p*-ксилиленгликоля с различными ароматическими дикарбоновыми кислотами является то, что все симметрично построенные кислоты (имеющие карбоксильные группы в пара-положении) дают непрозрачные полимеры. Уменьшение степени симметрии исходной ароматической дикарбоновой кислоты приводит к получению полимеров, способность к кристаллизации которых уничтожена или затруднена. Замена метиленовых групп в адипиновой кислоте на гидроароматическую систему (гексагидротерефталевая кислота) приводит к получению прозрачных полимеров, температура размягчения которых зависит от того, является ли исходная кислота цис- или транс-изомером. Более симметрично построенная транс-кислота дает полиэфир с более высокой температурой размягчения, чем менее симметрично построенная цис-кислота. Для большинства синтезированных полиэфиров *p*-ксилиленгликоля и ароматических дикарбоновых кислот является характерной способность давать длинные нити при вытягивании из расплава, несмотря на невысокие удельные вязкости их 0,5%-ных растворов в крезоле. Полиэфиры *p*-ксилиленгликоля и ароматических дикарбоновых кислот обладают небольшой растворимостью в бензоле и спирте. Так, растворимость в бензоле полиэфира *p*-ксилиленгликоля с терефталевой кислотой составляет 1,2 *г/л*, с дифеновой 19,9 *г/л*; в спирте эти полиэфиры растворимы еще меньше (растворимость в спирте для полиэфира терефталевой кислоты составляет 0,8 *г/л*, дифеновой — 5,8 *г/л*). Лучше растворимы полиэфиры *p*-ксилиленгликоля и ароматических дикарбоновых кислот в крезоле, что дает возможность, за исключением полиэфира терефталевой кислоты, определить удельные вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в этом расстворителе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

***p*-Ксилиленгликоль.** Синтез *p*-ксилиленгликоля осуществлялся через *p*-ксилилендибромид по следующей схеме:

$$CH_3-C_6H_4-CH_3 \rightarrow BrCH_2-C_6H_4-CH_2Br \rightarrow HOCH_2-C_6H_4-CH_2OH$$

p-Ксилилендибромид получался действием брома на кипящий *p*-ксилол. По окончании реакции продукт перекристаллизовывают несколько раз из хлороформа. Выход очищенного *p*-ксилилендибромида составляет 20—40%; т. пл. 142—143°.

Омыление *p*-ксилилендибромида. Для омыления необходимо применять хорошо очищенный *p*-ксилилендибромид, так как в противном случае вместо ожидаемого *p*-ксилиленгликоля получается лишь смолообразный продукт. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружалось 31 *г* *p*-ксилилендибромида, 15,5 *г* поташа, 300 *мл* воды и кипятилось (при слабом кипении) 6—12 час. От охлажденной реакционной смеси отфильтровывалось небольшое количество белого осадка (т. пл.

---

* В экспериментальной работе принимали участие лаборанты В. С. Артемова и Д. Т. Морозова.

~90°). Фильтрат переносился в колбу Вюрца и концентрировался нагреванием в вакууме водоструйного насоса. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывался, промывался на фильтре небольшим количеством холодной воды, затем петролейным эфиром и сушился. Фильтрат с промывными водами снова концентрировался в вакууме и т. д. до тех пор, пока *p*-ксилиленгликоль не будет по возможности полно извлечен из раствора. Общий выход *p*-ксилиленгликоля 12,4 *г*, т. е. 76,6% от теорет.; т. пл. 115—116°, что соответствует литературным данным [5].

Синтез и исследование полиэфиров. Полиэфиры *p*-ксилиленгликоля в случае большинства алифатических дикарбоновых кислот получались поликонденсацией гликоля и дикарбоновой кислоты. В случае ароматических дикарбоновых кислот исходными веществами для получения полиэфиров служат диметиловые эфиры дикарбоновых кислот и *p*-ксилиленгликоль. В качестве катализатора применялась гидроокись лития, которая бралась в количестве 0,2—0,5% от веса исходного диметилового эфира.

Методика получения и исследования полиэфиров аналогична описанной ранее [3,6].

В заключение авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории рентгеноструктурного анализа (руководитель А. И. Китайгородский) Ю. Т. Стручкову и А. И. Ефимовой за рентгенографическое исследование полимеров, а также С. Л. Сосину за любезное предоставление диметиловых эфиров 2,5-диметилтерефталевой, *p,p'*-дифенилэтандикарбоновой, 3,4-дифенилдикарбоновой кислот и Е. С. Кронгауз за предоставление гексадекандикарбоновой кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и исследованы полиэфиры *p*-ксилиленгликоля с алифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами различного строения.

2. Обсужден вопрос о влиянии на свойства полиэфиров ароматического ядра, находящегося в остатках гликоля или дикарбоновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 730.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 737.
3. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 157.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 1089.
5. Richters Org. Chicemitry 3, 272 (1946).
6. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Ж. общ. химии 26, 539 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. И. СПЕРАНСКАЯ

СИСТЕМА $PbO - GeO_2$

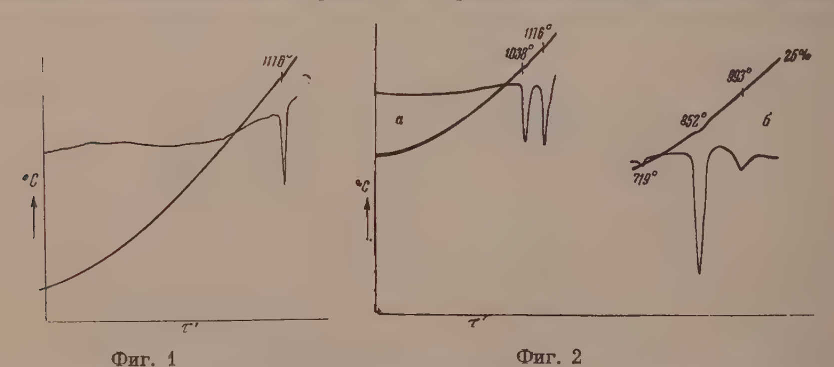
Гольдшмидт [1, 2], занимаясь кристаллохимией германия, высказал положение: «Так как ионные радиусы Si^{4+} и Ge^{4+} и константы решетки двуокисей близки по своим значениям, то следствием этого должен быть изоморфизм силикатов и германатов. Наличие рутиловой модификации у двуокиси германия может приводить к образованию германатов, изоморфных не с силикатами, а с титанатами или станнатами».

Если в настоящее время мы имеем химию силикатов как самостоятельную научную дисциплину, то химия германатов представлена отдельными исследованиями, которые, в основном, относятся к химии водных систем. Однако при самом общем рассмотрении химии германия можно думать, что исследование безводных германатных систем должно быть более доступным в экспериментальном отношении, чем исследование силикатных систем. Такие исследования, кроме самостоятельного значения, могли бы оказаться полезными и для химии силикатов, особенно это относится к области полисоединений.

Диаграмме системы $PbO—SiO_2$ посвящено много исследований [3—6]. По системе $PbO—GeO_2$ исследовались некоторые составы [7, 8] с целью выяснения возможности применения этих составов в оптической промышленности. Шютц [7] сделал вывод, что германиевые стекла могут содержать больше оснований, чем кремниевые. С этим выводом не согласился Кракау [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные компоненты PbO х.ч. и GeO_2 (фиг. 1,2а) (содержание примесей $SiO_2 < 0{,}0004\%$, $Fe < 0{,}00001\%$, $Mg < 0{,}00001\%$, $Al < 0{,}000005\%$) прокаливались до постоянного веса. Решающим методом в работе был термический анализ, так как он позволя-



Фиг. 1 Фиг. 2

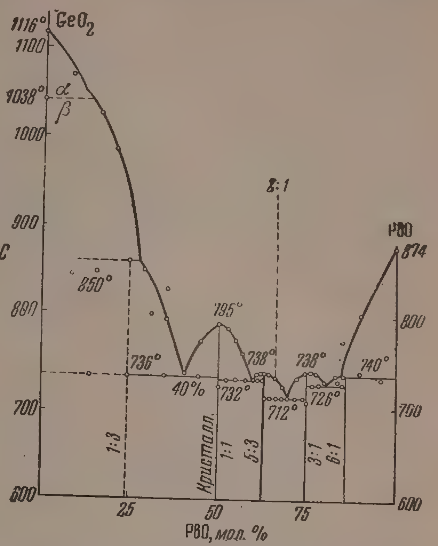
Фиг 1. Кривая нагревания GeO_2 порошкообразной, прокаленной до постоянного веса при 950° (растворимая модификация)

Фиг. 2. *а*—кривая нагревания GeO_2, сплавленной и отожженной при 750°, 18 час.; *б*—кривая нагревания $PbGe_2O_7$, отжиг при — 700°, 41 час.

ет более удобно и надежно получать сплавы в равновесном состоянии. Работа проводилась в платиновых тиглях. Предварительные опыты в корундизовых тиглях указали на наличие побочных реакций, за счет которых расплавы становятся вязкими, плохо кристаллизующимися. Очевидно, эти явления и послужили причиной для неправильных выводов Шютца [7]. Диаграмма состояния получена по кривым нагревания отожженных сплавов (фиг. 3).

В системе образуется пять соединений: Pb_6GeO_8 — состав предположительный — плавится инконгруэнтно при 740°, пер. т. 85% PbO; Pb_3GeO_5 плавится конгруэнтно при 738°; $Pb_5Ge_3O_{11}$ имеет пологий максимум плавления при 738°; $PbGeO_3$ плавится конгруэнтно при 795°; $PbGe_3O_7$ плавится инконгруэнтно при 850°, пер. т. 30% PbO (фиг. 2б). Составы и температуры эвтектик: $PbGeO_3$ — $PbGe_3O_7$ 40,0% PbO, 736°; $PbGeO_3$ — $Pb_5Ge_3O_{11}$ 60% PbO, 732°; $Pb_5Ge_3O_{11}$ — Pb_3GeO_5 69,5% PbO, 712°; Pb_3GeO_5 — Pb_6GeO_8 80,0% PbO, 726°. Составы между 45—100% PbO при расплавлении представляют легко подвижные, хорошо кристаллизующиеся жидкости. Составы 45—0% PbO представляют вязкие расплавы; они могут быть получены в кристаллическом состоянии, но это состояние не всегда является равновесным.

Интересным обстоятельством является тот факт, что по данным [3—6] в силикатной системе не реализуется соединение состава барисилита $Pb_3Si_2O_7$, а в германатной системе образуется соединение $Pb_5Ge_3O_{11}$, близкое по составу к барисилиту.



Фиг. 3. Диаграмма состояния системы PbO—GeO_2

ВЫВОДЫ

1. Методом дифференциального термического анализа исследована система PbO—GeO_2, диаграмма которой получена по данным кривых нагревания отожженных сплавов.

2. Установлено образование следующих соединений: $PbGe_3O_7$; $PbGeO_3$; $Pb_5Ge_3O_{11}$; Pb_3GeO_5; Pb_6GeO_8 (предположительный состав).

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
31.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. V. M. Goldschmidt, Z. Phys. Chem., B 17, H.2—3, 172 (1932).
2. V. M. Goldschmidt, Nachrichten Geselsch. Wiss. Gottingen, 1931, 184.
3. К. А. Кракау и Н. В. Вахрамеев, Керамика и стекло 8, (1), 42 (1932).
4. К. А. Кракау, Изв. сектора физико-хим. анализа 8, 331 (1936).
5. R. F. Geller, A. S. Creamer, E. N. Bunting, J. Research, J. Res. Nat. Bur. Standards 13, 237 (1934).
6. Н. Н. Валенков, Н. А. Порай-Кошиц, Ж. физ. химии 6, 757 (1935).
7. W. Schütz, Z. Phys. Chem. 31B, 292 (1936).
8. К. А. Кракау, Ж. оптико-механ. пром-сти 9, 12 (1939).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА и В. Н. ДРОЗД

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Известно сравнительно мало борорганических соединений, содержащих гетероциклический радикал [1]. Соединения типа Ar_3B, где Ar — гетероциклический радикал, не описаны до сих пор. В настоящей работе реакция RMgX с борофторидом калия, исследованная в наших предыдущих работах [2], распространена на кислородсодержащие гетероциклические соединения (фуран, сильван), и синтезированы три-

гетероциклилборные соединения в виде комплексов с пиридином. Нами получены тетра-(2-фурил)- и тетра-5(2-метилфурил)борные анионы в виде различных солей. Так, 5-йодсильван реагирует с магнием и борофторидом калия с образованием тетра-5-(2-метилфурил)боркалия:

$$4CH_3-C_4H_2O-J+4Mg+KBF_4 \rightarrow KB\left(-C_4H_2O-CH_3\right)_4$$

Подобная реакция с 2-йодфураном протекает труднее, но все же удается получить тетра-(2-фурил)борный анион в виде мало растворимой N-этилпиридиниевой соли. Наличие в этих анионах колец фурана и сильвана подтверждено разложением борорганического соединения сулемой с образованием 2-хлормеркурфурана и 2-метил-5-хлормеркурфурана. Тетра-5-(2-метилфурил)боркалий в водных растворах осаждает ионы цезия, рубидия и четвертичных аммониевых солей.

Пиридиниевые соли типа $[C_5H_5\overset{+}{N}H]\overline{B}Ar_4$, где Ar — $CH_3-C_4H_2O-$, C_4H_3S- и C_4H_3Se- оказались пригодными для перехода к тригетероциклилборным соединениям. Достаточно нагреть пиридиниевые соли в спирте, чтобы получить трехзамещенные борные соединения в виде пиридинатов

$$C_5H_5\overset{+}{N}H\ \overline{B}\left(-C_4H_2O-CH_3\right)_4 \rightarrow \left(CH_3-C_4H_2O-\right)_3B\cdot C_5H_5N$$

При проведении обменной реакции между тетра-(2-селененил)боркалием и хлоргидратом пиридина сразу образуется пиридинат триселененилбора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра-(2-фурил)бор-N-этилпиридиний. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода азота, помещены 0,9 *г* KBF_4, 1 *г* магния (50%-ный избыток) в абсолютном эфире. По каплям добавлен эфирный раствор 5,5 *г* 2-йодфурана. При подогревании началась реакция. После добавления всего йодида реакционная смесь нагрета на водяной бане в течение 4—5 час. Затем из капельной воронки добавлены 2—3 *мл* спирта во избежание самовозгорания реакционной смеси на воздухе. Эфирный раствор вместе с выпавшим осадком слит с остатков магния в водный раствор бромистого N-этилпиридиния (2—3 *г* на 100 *мл* воды). На границе эфир—вода образовался осадок, который промыт водой в делительной воронке; затем отфильтрован, промыт еще раз водой, эфиром и высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Осадок обработан абсолютным ацетоном. Раствор профильтрован, фильтрат испарен. Получено 0,07 *г* (2,5% от теорет.) тетра-(2-фурил)бор-N-этилпиридиния. После перекристаллизации из спирта вещество имеет следующий анализ:

Найдено %: C 71,22; 71,02; H 5,80; 5,87; B 2,90; 2,83; N 3,92
$C_{23}H_{22}BO_4N$. Вычислено %: C 71,33; H 5,73; B 2,80; N 3,62

Тетра-(2-фурил)-бор-N-этилпиридиний — бесцветное кристаллическое вещество с т. разл. 138—143° (в запаянном капилляре), хорошо растворимое в ацетоне и нитрометане, труднее — в спирте; не растворимое в воде и эфире; с сулемой дает хлористую 2-фурилртуть.

Тетра-5-(2-метил)фурилборкалий. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода азота, помещено 1,6 *г* KBF_4 и 1,8 *г* магния (50%-ный избыток) в абсолютном эфире. По каплям добавлен эфирный раствор 10,5 *г* 5-йод-2-метилфурана. При нагревании началась реакция. После добавления всего йодида смесь нагрета на водяной бане еще 1,5—2 час. Образовалось два слоя, в нижнем маслообразном слое осадок. Последний отфильтрован через стеклянный фильтр № 1 (возможно полнее отделено масло). Вязкая масса на фильтре закристаллизовалась при растирании в абсолютном эфире. Осадок промыт абсолютным эфиром и обработан абсолютным ацетоном. Ацетоновый раствор профильтрован, ацетон испарен. Сухой остаток промыт небольшим количеством абсолютного спирта для отделения магниевых солей. Получено 0,34 *г* (выход 7%) тетра-5-(2-метилфурил)боркалия. Для окончательной очистки вещество растворено в ацетоне и осаждено при добавлении абсолютного эфира.

Найдено %: C 64,23; 64,07; H 5,37; 5,40; B 2,90; K 10,49
$C_{20}H_{20}O_4BK$. Вычислено %: C 64,17; H 5,38; B 2,89; K 10,47

Тетра-5-(2-метилфурил)боркалий — бесцветное кристаллическое вещество с т. разл. 305—310° (в запаянном капилляре), желтеющее на свету; хорошо растворимое в воде, ацетоне, пиридине, нитрометане; труднее в абсолютном спирте; нерастворимое в эфире, бензоле и петролейном эфире; дает с сулемой 2-метил-5-фурилмеркурхлорид.

Тетра-5-(2-метилфурил)боррубидий. К водному раствору 0,20 *г* тетра-5-(2-метилфурил)боркалия в 25 *мл* воды прибавлен водный раствор 0,30 *г* RbCl. Выпавший в осадок тетра-5-(2-метилфурил) боррубидий отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,17 *г* соли (выход 76%).

Найдено %: C 56,90; 56,94; H 4,69; 4,69; B 2,60; Rb 20,49
$C_{20}H_{20}O_4BRb$. Вычислено %: C 57,05; H 4,79; B 2,57; Rb 20,32

Тетра-5-(2-метилфурил)боррубидий — бесцветное кристаллическое вещество с т. разл. 285—290° (в запаянном капилляре), желтеющее на свету, хорошо растворимое в ацетоне и нитрометане; растворимое в воде, нерастворимое в эфире и бензоле.

Тетра-5-(2-метилфурил)борцезий. К водному раствору 0,10 *г* тетра-5-(2-метилфурил)боркалия в 15 *мл* воды прибавлен водный раствор 0,10 *г* CsCl. Выпавший в осадок тетра-5(2-метилфурил)борцезий отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,09 *г* соли (выход 71%).

Найдено %: C 51,35; 51,26; H 4,31; 4,20; B 2,32; 2,32; Cs 28,55; 28,56
$C_{20}H_{20}O_4BCs$. Вычислено %: C 51,35; H 4,31; B 2,31; Cs 28,40

Тетра-5-(2-метилфурил)борцезий — бесцветное кристаллическое вещество с т. разл. 272—273° (в запаянном капилляре), желтеющее на свету, растворимое в ацетоне и нитрометане, трудно растворимое в воде, нерастворимое в эфире и бензоле.

Тетра-5-(2-метилфурил)бор-N-этилпиридиний. К водному раствору 0,10 *г* тетра-5-(2-метилфурил)боркалия в 15 *мл* воды прибавлен водный раствор 0,10 *г* бромистого N-этилпиридиния. Выпал осадок тетра-5-(2-метилфурил)бор-N-этилпиридиния, который отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,10 *г* соли (выход 84%). Вещество перекристаллизовывается из спирта.

Найдено %: C 73,17; 73,28; H 6,76; 6,90; N 3,19; 3,34; B 2,38; 2,38
$C_{27}H_{30}O_4NB$. Вычислено %: C 73,15; H 6,82; N 3,16; B 2,44

Тетра-5-(2-метилфурил)бор-N-этилпиридиний — светло-желтое кристаллическое вещество (из спирта) с т. пл. 115°; хорошо растворимое в ацетоне, труднее в спирте, нерастворимое в воде, эфире и бензоле.

Пиридинат три-5-(2-метилфурил)бора. К раствору 0,20 *г* тетра-5-(2-метилфурил)-боркалия в 30 *мл* воды прибавлен раствор 0,20 *г* хлоргидрата пиридина в 2 *мл* воды. Сначала выпало масло, которое через некоторое время закристаллизовалось. Осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе. Получено 0,08 *г* вещества. После перекристаллизации из спирта вещество имело следующий анализ:

Найдено %: C 72,07; 72,09; H 5,98; 6,07; N 4,31; B 3,39; 3,33
$C_{20}H_{20}O_3NB$. Вычислено %: C 72,09; H 6,05; N 4,20; B 3,24

Пиридинат три-5-(2-метилфурил)бора — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 115—116°, хорошо растворимое в ацетоне, пиридине, нитрометане; труднее в спирте, плохо растворимое в эфире, нерастворимое в воде.

Пиридинат три-(2-тиенил)бора*. К водному раствору 0,35 *г* тетра-(2-тиенил)-боркалия в 60 *мл* воды прибавлен водный раствор 0,25 *г* хлоргидрата пиридина. Выпавший осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,30 *г* вещества со следующим анализом на азот: 3,60, 3,81%. Это показывает, что вещество представляет собой смесь тетра-(2-тиенил)-борпиридиниевой соли (N— 3,31%) и пиридината три-(2-тиенил)бора (% N — 4,13). После перекристаллизации из спирта получен чистый пиридинат три-(2-тиенил)бора.

Найдено %: C 60,53; 60,67; H 4,45; 4,32; B 3,00; 3,14; N 4,45; 4,32
$C_{17}H_{14}NS_3B$. Вычислено %: C 60,18; H 4,16; B 3,19; N 4,13

Пиридинат три-(2-тиенил)бора — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 206—208° (с разложением), хорошо растворимое в ацетоне и хлороформе, труднее в спирте; не растворимое в воде.

Пиридинат три-(2-селененил)бора. К водному раствору 0,10 *г* тетра-(2-селененил)-боркалия в 25 *мл* воды прибавлен раствор 0,10 *г* хлоргидрата пиридина в 2 *мл* воды. Выпавший в осадок пиридинат три-(2-селененил)бора отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,08 *г* вещества.

Найдено %: C 42,28; 42,06; H 3,07; 3,03; N 2,76; 2,72; B 2,16; 2,23
$C_{17}H_{14}NSe_3B$. Вычислено %: C 42,54; H 2,94; N2,92; B 2,25

* Синтезирован совместно с Э. П. Серебряковым.

Пиридинат три-(2-селененил)бора — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в ацетоне и пиридине; неустойчивое — при комнатной температуре через несколько дней почти полностью разлагается, свежеприготовленное начинает разлагаться при 56°.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция магнийорганических соединений фурана и сильвана с борофторидом калия.
2. Впервые получены гетероциклические трехзамещенные борорганические соединения (сильвана, тиофена, селенофена).

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 30.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Krause, G. Renwanz, Ber. 65, 783 (1932); J. R. Johnson, M. G. Van Campen, O. Grummit, J. Amer. Chem. Soc. 60, 111 (1938).
2. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и В. Н. Дрозд, Изв. АН СССР, Отд. хим.н. 1957, 1389; В. А. Сазонова, Э. П. Серебряков и Л. С. Ковалева, Докл. АН СССР 113, 1295 (1957); В. А. Сазонова и Л. П. Сорокина, Докл. АН СССР 105, 993 (1955).

Л. И. ЗАХАРКИН и В. В. ГАВРИЛЕНКО

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДОВ С АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛАМИ

Металлоорганические соединения (Na, Li, Mg, Zn, Cd и др.) реагируют со свободными галоидами с разрывом С-металл связи и образованием соответствующих галоидных алкилов. В случае, например, магнийорганических соединений [1, 2] выход галоидных алкилов в зависимости от условий эксперимента колеблется в пределах 30—90% от теорет. Действие галоидов на алюминийорганические соединения до последнего времени не было изучено, хотя эта реакция может представить определенный интерес для синтеза первичных галоидных алкилов, поскольку для получения алюминийтриалкилов используются α-олефины и этилен. Недавно появилось краткое указание в патенте о действии хлора на демитилалюминийхлорид [3] с целью получения метилалюминийдихлорида.

Нами в настоящей работе было исследовано действие хлора, брома и йода на ряд алюминийтриалкилов. Взаимодействие алюминийтриалкилов с галоидами без растворителя даже при низкой температуре (до — 78°) протекает очень энергично. Так, триэтилалюминий при температуре —60° реагирует с хлором с воспламенением. Было найдено, что галоидирование алюминийтриалкилов с успехом может быть осуществлено, применяя их в виде комплекса с пиридином (в случае хлорирования) или с диэтиловым эфиром (в случае бромирования или йодирования). Действие хлора было изучено на триизобутилалюминий, три-н. бутилалюминий, трипропилалюминий и три-н.гексилалюминий. При этом были получены изобутилхлорид, 1-хлорбутан, 1-хлорпропан и 1-хлоргексан соответственно. Реакция проходит по схеме:

$$R_3Al + Cl_2 \rightarrow 3RCl + AlCl_3.$$

Хлорирование проводилось при температуре от —35 до —20°. В конце реакции выпадал комплекс пиридина с хлористым алюминием. Выход хлористых алкилов составлял 60—70% от теорет. Наряду с монохлорпроизводными получались продукты более глубокого хлорирования, особенно при работе с избытком хлора. Была подвергнута хлорированию также смесь алюминийтриалкилов, полученная из триэтилалюминия и этилена. При этом были выделены 1-хлорбутан, 1-хлоргексан и 1-хлороктан:

$$C_2H_5al + n\text{-}C_2H_4 \rightarrow C_2H_5(CH_2CH_2)_n\,al \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5(CH_2CH_2)_n\,Cl = {}^1/_3Al$$

Реакция с бромом была проведена с триизобутилалюминием, три-п.бутилалюминием, трипропилалюминием и три-н.гексилалюминием. Реакция идет по схеме:

$$R_3Al + Br_2 \rightarrow 3RBr + AlBr_3$$

При действии брома на алюминийтриалкил в эфире при температуре от — 20 — до 25° реагировало только $^2/_3$ теоретически необходимого количества брома. Оставшаяся

асть брома присоединялась уже при температуре $\sim 0°$. Выход бромистых алкилов составлял 60—70% от теорет.

При действии нами на продукт реакции триметилалюминия и изобутилена (см. [..]) бромом наряду с метилбромидом был выделен неопентилбромид с т. кип. 104—105°; n_D^{20} 1,4365; d_4^{20} 1,1924; найдено *MR* 33,15; вычислено *MR* 33,05. По литературным данным [5]: т. кип. 105° (732 мм); n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 1,199.

$$alCH_3 + CH_2 = C(CH_3)_2 \rightarrow alCH_2C(CH_3)_3 \xrightarrow{Br_2} (CH_3)_3CCH_2Br.$$

Действие йода было исследовано на триэтилалюминий и триизобутилалюминий. Эту реакцию можно осуществлять без охлаждения при температуре кипения эфира. В этих условиях в реакцию вступает только $^2/_3$ теоретически возможного количества йода, т. е. реакция проходит по схеме:

$$R_3Al + 2J_2 \xrightarrow{\text{эфир}} 2RJ + RAlJ_2.$$

Выход йодистых алкилов $\sim$60%. Во всех изученных нами случаях действия хлора, брома и йода на алюминийтриалкилы в исследованных условиях реакции не наблюдалось изомеризации галоидных алкилов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорирование комплекса триизобутилалюминия с пиридином. Комплекс $(i\text{-}C_4H_9)_3Al$ (..3 *г*) с пиридином (13,2 *г*) обработан сухим хлором (13 *л*) при —35 ÷ —20° в течение часа. После разложения льдом и соляной кислотой верхний слой промыт концентрированной серной кислотой, 10%-ным раствором соды, водой и высушен над хлористым кальцием. Выделено 36 *г* вещества, из которого после перегонки на колонке получено 29,5 *г* хлористого изобутила (63,8% от теорет.) с т. кип. 68°; n_D^{20} 1,3999; d_4^{20} 0,8809; найдено *MR* 25,47; вычислено *MR* 25,54. Анилид изовалериановой кислоты имел т. пл. 108—109°. По литературным данным: т. кип. 68,5°; n_D^{20} 1,3984; d_4^{20} 0,8810; анилид изовалериановой кислоты имеет т. пл. 109°.

Хлорирование три-н. бутилалюминия. Из 17 *г* три-н. бутилалюминия, 7,1 *г* пиридина и 6,5 *л* хлора при —30 ÷ —25° в течение 0,5 часа получено 15 *г* (выход 63%) 1-хлорбутана с т. кип. 77—78°; n_D^{20} 1,4000; d_4^{20} 0,8826; найдено *MR* 25,43; вычислено *MR* 25,54. Температура плавления н. бутилмеркурхлорида 127°. По литературным данным т. кип. 77,9°; n_D^{20} 1,4015; d_4^{20} 0,88387; н. бутилмеркурхлорид имеет т. пл. 129°.

Хлорирование трипропилалюминия. Из 27 *г* трипропилалюминия, 13,6 *г* пиридина и 11,5 *л* хлора при —30 ÷ —25° в течение часа получено 25,2 *г* 1-хлорпропана (выход 62%) с т. кип. 45—46°; n_D^{20} 1,3891; d_4^{20} 0,8883; найдено *MR* 20,71; вычислено *MR* 20,92. Температура плавления н. пропилмеркурхлорида 142°. По литературным данным: т. кип. 46,5°; n_D^{20} 1,3884; d_4^{20} 0,8890; н.пропилмеркурхлорид имеет т. пл. 142°.

Хлорирование три-н.гексилалюминия. Из 33 *г* три-н.гексилалюминия, 8,8 *г* пиридина и 8 *л* хлора получено 24,1 *г* (выход 58%) 1-хлоргексана с т. кип. 132—133°; n_D^{20} 1,4215; d_4^{20} 0,8777; найдено *MR* 34,88; вычислено *MR* 34,77. Анилид энантовой кислоты имеет т. пл. 69—70°. По литературным данным: т. кип. 132—133°; n_D^{20} 1,4236; d_4^{20} 0,8765; анилид энантовой кислоты имеет т. пл. 71°.

Хлорирование смеси алюминийтриалкилов, полученных из триэтилалюминия и этилена. Из 141 *г* смеси алюминийтриалкилов (полученных из 69 *г* триэтилалюминия и этилена), .. *г* пиридина и 43 *л* хлора получено: 12,9 *г* 1-хлорбутана с т. кип. 77—78°; n_D^{20} 1,4023; d_4^{20} 0,8828; найдено *MR* 25,55; температура плавления н.бутилмеркурхлорида 126—127°; ..,4 *г* 1-хлоргексана с т. кип. 132°; n_D^{20} 1,4255; d_4^{20} 0,8770; найдено *MR* 34,91; температура плавления н.гексилмеркурхлорида 123—124°; 21,5 *г* 1-хлороктана с т. кип. ..—56° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4328; d_4^{20} 0,8765; найдено *MR* 44,07; вычислено *MR* 44,01. н. Октилмеркурхлорид имел т. пл. 114—115°. По литературным данным; т. кип. 68,8—70° (.. *мм*); n_D^{20} 1,43424; d_4^{20} 0,8745; температура плавления н.октилмеркурхлорида 115—115,5°. В остатке — 21 *г* продукта с т. кип. 60—90° (4 *мм*).

Бромирование триизобутилалюминия в серном эфире. Триизобутилалюминий (32 *г*) в 35 *мл* эфира обработан бромом (77,5 *г*) при температуре не выше —20°. После добавления $\sim ^2/_3$ всего количества брома реакция прекращается и оставшийся бром присоединен при 0—5°. После обычной обработки и перегонки на колонке получено .. *г* бромистого изобутила (выход 66%); т. кип. 90—92°; n_D^{20} 1,4368; d_4^{20} 1,2645; анилид

изовалериановой кислоты имел т. пл. 109°. По литературным данным: т. кип. 91,72°; n_D^{20} 1,436; d_4^{20} 1,264.

Бромирование три-н.бутилалюминия. Из 18,2 *г* три-н.бутилалюминия, 30 *мл* эфира и 44,1 *г* брома в течение 0,5 часа получено 23,9 *г* 1-бромбутана (выход 63%) с т. кип. 99—100°; n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 1,2712; найдено *MR* 28,24; вычислено *MR* 28,44. н. Бутилмеркурбромид имел т. пл. 127°. По литературным данным: т. кип. 101,26°; n_D^{20} 1,4398; d_4^{20} 1,2686; температура плавления н.бутилмеркурбромида 129°.

Бромирование три-н.пропилалюминия. Из 29 *г* три-н.пропилалюминия в 50 *мл* эфира и 87 *г* брома в тех же условиях получено 42 *г* 1-бромпропана с т. кип. 70°; n_D^{20} 1,4359; d_4^{20} 1,3540; найдено *MR* 20,71; вычислено *MR* 20,92. н.Пропилмеркурбромид имеет т. пл. 135—136°. По литературным данным: т. кип. 70,97°; n_D^{20} 1,43414; d_4^{20} 1,354; температура плавления н.пропилмеркурбромида 138°.

Бромирование три-н.гексилалюминия. Из три-н.гексилалюминия (43 *г*) в 30 *мл* эфира и 78 *г* брома при температуре в начале реакции —30° и в конце реакции +5° в течение 1,5 час. получено 46 *г* 1-бромгексана с т. кип. 152—153°; n_D^{20} 1,4488; d_4^{20} 1,1812; найдено *MR* 37,46; вычислено *MR* 37,67. По литературным данным: т. кип. 155,5°; n_D^{20} 1,44778; d_4^{20} 1,1763.

Йодирование триэтилалюминия в серном эфире. Реакция йодирования проводилась при температуре кипения эфира. После прибавления к 10,8 *г* триэтилалюминия в 70 *мл* серного эфира 46 *г* йода раствор больше не обесцвечивался даже при последующем нагревании на водяной бане в течение часа. При разложении продукта реакции водой собрано 3,2 *л* этана. После обычной обработки получено 46 *г* йодистого этила с т. кип. 71—72° (выход 59%); n_D^{20} 1,5142; d_4^{20} 1,9211. По литературным данным: т. кип. 72,1°; n_{52}^{D} 1,50992; d_4^{20} 1,93706.

Йодирование триизобутилалюминия. Аналогично из 20 *г* триизобутилалюминия, 150 *мл* эфира и 51 *г* йода получено 33,5 *г* йодистого изобутила (выход 60,5%) с т. кип. 119—120°; n_D^{20} 1,4955; d_4^{20} 1,5991. По литературным данным т. кип. 120°; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,606.

ВЫВОДЫ

Изучено взаимодействие алюминийтриалкилов с галоидами, приводящее к образованию соответствующих галоидных алкилов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
6.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Ж. русск. физико-хим. об-ва 36, 12 (1904).
2. В. В. Челинцев, В. Коновалов, Ber. 42, 1531 (1902).
3. H. Coates, W. H. Hunter, B. Topley, Англ. пат. 718198; Chem. Abstrs. 49, 14023 (1955).
4. K. Ziegler, Angew. Chemie 68, 721 (1956).
5. F. C. Whitmore, E. L. Wittle, B. R. Harriman, J. Amer. Chem. Soc. 61, 155 (1939).

Н. И. ШУЙКИН и М. И. ЧЕРКАШИН

ГИДРОГЕНОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ПЕНТАМЕТИЛЕНОВОГО РЯДА НА СКЕЛЕТНОМ Ni — Al КАТАЛИЗАТОРЕ

В предыдущей статье [1] нами было показано, что в присутствии скелетного никель-алюминиевого катализатора пентаметиленовые углеводороды подвергаются гидрогенолизу с образованием, наряду с продуктами простого размыкания по С — С — связям пятичленного цикла, углеводородов с укороченной углеродной цепью.

В настоящей работе для исследования в этом направлении нами были взяты циклопентан, метилциклопентан и этилциклопентан. Было найдено, что и указанные низшие гомологи циклопентана подчиняются тем же закономерностям. Оказалось, что и в этом случае образование алканов с укороченной цепью происходит за счет атомов углерода, входивших в состав пентаметиленового цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные углеводороды обладали следующими свойствами: циклопентан — .кип. 48,7° (738 *мм*); n_D^{20} 1,4063; d_4^{20}0,7452. Метилциклопентан — т. кип. 71,2° (748 *мм*); n_D^{20} 1,4101; d_4^{20} 0,7480. Этилциклопентан — т. кип. 102,2° (732 *мм*); n_D^{20} 1,4196; d_4^{20}0,7668.

Гидрогенолиз этих углеводородов проводился в установке проточного типа при 00° и атмосферном давлении. Циклопентан, метилциклопентан и этилциклопентан ыли пропущены с объемной скоростью 0,1 час$^{-1}$ порциями 62, 80 и 72 *г*. Выход катаизатов соответственно составлял ~75, ~80 и ~89%. Катализаты подвергались разонке на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. На основании кривой азгонки выделялись узкие фракции, которые идентифицировались по физическим

Таблица 1

Продукты гидрогенолиза циклопентана при 200° на скелетном Ni — Al катализаторе

№ фракции	Т. кип. при 742 *мм* в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в % на катализат.	Продукты гидрогенолиза
I	35,5—36	1,3572	0,6265	33,2	н. Пентан
II	36—48,8	1,3920	—	4,7	—
III	48,8—49,2	1,4060	0,7452	59,3	Циклопентан

Таблица 2

Продукты гидрогенолиза метилциклопентана при 200° на скелетном Ni — Al катализаторе

№ фракции	Т. кип. при 734 *мм* в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в % на катализат.	Продукты гидрогенолиза
I	28,0—29,0	1,3528	0,6193	1,7	2-Метилбутан
II	29,0—59,0	1,3710	—	3,4	—
III	59,0—60,0	1,3718	0,6538	4,2	2-Метилпентан
IV	60,0—62,4	1,3750	0,6580	6,8	2-Метилпентан (56%) и 3-метилпентан (44%)
V	62,4—64	1,3778	0,6652	1,6	3-Метилпентан
VI	64,0—68,8	1,3883	0,6895	2,9	В основном метилциклопентан с примесью 3-метилпентана
VII	68,8—70,8	1,4042	0,7326	4,2	
VIII	70,8—71,2	1,4075	0,7412	3,2	
IX	71,2—71,4	1,4098	0,7465	66,8	Метилциклопентан

Таблица 3

Продукты гидрогенолиза этилциклопентана при 200° на скелетном Ni — Al катализаторе

№ фракции	Т. кип. при 748,5 *мм* в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в % на катализат.	Продукты гидрогенолиза
I	28,0—61,0	1,3569	—	2,5	—
II	61,0—63,0	1,3762	0,6650	3,8	3-Метилпентан
III	63,0—90,0	1,3820	—	4,9	—
IV	90,0—93,0	1,3912	0,6954	13,7	3-Метилгексан и 3-этилпентан
V	93,0—94,0	1,3950	0,7012	0,9	В основном 3-этилпентан
VI	94,0—98,0	1,4007	0,7115	1,5	Главным образом этилциклопентан с примесью 3-этилпентана
VII	98,0—101,2	1,4140	0,7545	6,4	
VIII	101,2—101,8	1,4178	0,7620	3,2	
IX	101,8—102,2	1,4196	0,7656	59,5	Этилциклопентан

константам и спектрам комбинационного рассеяния *. Отходящие газы анализировались на хроматермографе; они состояли главным образом из водорода и метана.

Результаты гидрогенолиза пентаметиленовых углеводородов приведены в табл. 1—3.

Из данных табл. 1 видно, что в принятых условиях циклопентан на скелетном никельалюминиевом катализаторе подвергается гидрогенолизу по одной из С—С-связей пятичленного цикла с образованием н.пентана:

$$\text{цикло-}C_5H_{10} \xrightarrow[\text{Ni—Al}]{H_2} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3.$$

Гидрогенолиз метилциклопентана приводит к образованию 2-метил- и 3-метилпентанов, а также 2-метилбутана. Полученный при гидрогенолизе этилциклопентана катализат содержал 3-метилгексан, 3-этилпентан и 3-метилпентан. Образование этих углеводородов можно представить следующей схемой:

$$\text{метилциклопентан} \xrightarrow[\text{Ni—Al}]{H_2} \begin{cases} CH_3 \vdots CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3 \\ CH_3 \vdots CH_2-CH(C_2H_5)-CH_3 \end{cases} \xrightarrow{H_2} CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_3 + CH_4$$

$$\text{этилциклопентан} \xrightarrow[\text{Ni—Al}]{H_2} \begin{cases} CH_3 \vdots CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 \\ CH_3 \vdots CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-CH_3 \end{cases} \xrightarrow{H_2}$$

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 + CH_4.$$

Интересно отметить, что, как и в ранее опубликованной работе [1], образование углеводородов с укороченной цепью идет за счет элиминирования атомов углерода, входивших в пентаметиленовый цикл.

Как и следовало ожидать, алкильный радикал оказывает экранирующее влияние на близлежащую связь в пентаметиленовом цикле, так как н. алканы в продуктах катализа найдены не были. Сравнение степени гидрогенолиза указанных выше углеводородов показывает, что при 200° циклопентан при однократном пропускании подвергается размыканию на 51,5%, тогда как метилциклопентан и этилциклопентан в тех же условиях размыкаются соответственно на 43 и 40%. Следует также указать, что образовавшиеся изоалканы в этих условиях частично претерпевают деструктивную гидрогенизацию в газообразные углеводороды.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия гидрогенолиза циклопентана, метилциклопентана и этилциклопентана на скелетном Ni—Al катализаторе.
2. При гидрогенолизе этих углеводородов при 200° и атмосферном давлении, наряду с продуктами простого размыкания С—С-связей пятичленного цикла, образуются углеводороды с укороченной цепью.
3. В принятых условиях циклопентан подвергается гидрогенолизу на 51%, тогда как степень гидрогенолиза метилциклопентана и этилциклопентана составляет соответственно 43 и 40%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1256.

---

* Спектры комбинационного рассеяния были сняты И. П. Яковлевым, за что авторы выражают ему глубокую благодарность.

А. Е. АРБУЗОВ и М. Г. ИМАЕВ

О ПОЛУЧЕНИИ ДИФЕНИЛФОСФИТА

В литературе имеются два указания на синтез дифенилфосфита [1, 2]. Недавно Кабачник и Поликарпов [3] получили дифенилфосфит осторожным омылением хлорангидридадифенилфосфита в эфире эквивалентным количеством воды по следующему уравнению:

$$(C_6H_5O)_2PCl + H_2O \rightarrow (C_6H_5O)_2POH + HCl.$$

При изучении реакции омыления трифенилфосфита нами найдено, что данная реакция может служить способом получения ранее малодоступного дифенилфосфита. Мы получили дифенилфосфит с количественным выходом (на сырой продукт) омылением трифенилфосфита эквивалентным количеством воды с последующим удалением в вакууме фенола:

$$(C_6H_5O)_3P + H_2O \rightarrow (C_6H_5O)_2POH + C_6H_5OH$$

Полученный таким образом дифенилфосфит может быть использован для синтетических целей без дальнейшей очистки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещались 55 *г* (0,18 *мол*) трифенилфосфита и 3,25 *г* (0,18 *мол*) воды. После 15—20-минутного перемешивания реакционной смеси температура последней возросла от 16 до 85°. Затем содержимое колбы размешивалось на водяной бане в течение 90 мин.

После отгонки 15 *г* фенола в атмосфере сухого азота в вакууме в перегонной колбе остался дифенилфосфит с n_D^{20}1,5590; d_4^{20}1,2450; найдено *MR* 60,74; вычислено *MR* 61,45

Найдено %: P 13,24
$C_{12}H_{11}O_3P$. Вычислено %: P 13,23

Полученный таким образом дифенилфосфит подвергался вакуум-перегонке:

Фр. I, т. кип. 137—147° (1 *мм*); 12 *г*; n_D^{20} 1,5575
Фр. II, т. кип. 147—151° (1 *мм*); 17 *г*; d_4^{20} 1,2217; n_D^{20} 1,5590

Остаток в колбе — красный фосфор.

Вторичной вакуум-перегонкой фракции II получено 10 *г* дифенилфосфита с т. кип. 150—152° (1 *мм*), n_D^{20} 1,5595; d_4^{20}1,2396; найдено *MR* 61,03; вычислено *MR* 61,45

Найдено %: P 13,24
$C_{12}H_{11}O_3P$. Вычислено %: P 13,23

Дифенилфосфит — бесцветная жидкость, весьма чувствителен к влаге воздуха; вакуум-перегонка его всегда сопровождается частичным разложением с образованием фенола и красного фосфора.

ВЫВОДЫ

Предложен простой метод синтеза дифенилфосфита.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
16.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Noack, Liebigs. Ann. Chem. 218, 92 (1883); Chem. Zbl. 1883, 523.
2. T. Milobendzki, K. Szulgin, Chemik Polski 15, 66 (1917); Chem. Zbl. 1918, I, 914.
3. М. И. Кабачник и Ю. М. Поликарпов, Докл. АН СССР 115, 512 (1957).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Ю. Н. БУБНОВ

СИНТЕЗ ЭФИРОВ ДИАЛКИЛТИОБОРНЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Триалкильные соединения бора окисляются кислородом и в зависимости от условий образуются эфиры диалкилборных или алкилборных кислот [1]. Представлялось интересным исследовать способность бортриалкилов вступать в реакцию с другим элементом VI группы — с серой. Опыт показал, что при нагревании (145°) три-н.пропилбор или три-н.бутилбор реагирует с серой с образованием соответственно н.пропилового эфира ди-н.пропилтиоборной кислоты (I, $R=n\text{-}C_3H_7$) и н.бутилового эфира ди-н.бутилтиоборной кислоты (I, $R=n\text{-}C_4H_9$)

$$R_3B + S = R_2BSR \quad (I)$$

где $R=n\text{-}C_3H_7$, $n\text{-}C_4H_9$. Из эфиров диалкилтиоборных кислот был известен до настоящего времени только метиловый эфир диметилтиоборной кислоты, полученный действием метилмеркаптана на тетраметилдиборан [2] или диметилборбромид [3]. Длительным нагреванием этого эфира с метилтиоборатом получен диметиловый эфир метилтиоборной кислоты [3]. Эфиры диалкилтиоборных кислот представляют собой весьма реакционноспособные соединени; водой гидролизуются в диалкилборные кислоты, при действии спиртов превращаются в эфиры диалкилборных кислот.

Эфиры диалкилтиоборных кислот гладко реагируют при нагревании с аминами, превращаясь в N-замещенные диалкибoрамины (II)

$$R_2BSR + H_2NR' = R_2BNHR' + R_1SH \quad (II),$$

и с гексаметилендиамином, образуя N, N′-ди(диалкилборил)-1,6-диаминогексан (III).

$$2R_2BSR + H_2N—(CH_2)_6—NH_2 = R_2BNH—(CH_2)_6NH—BR_2 + 2RSH. \quad (III)$$

При пропускании аммиака в нагретый до 150° эфир диалкилтиоборной кислоты образуется диалкилами-нобор (IV)

$$R_2BSR + NH_3 = R_2BNH_2 + RSH \quad (IV)$$

Эфиры (I) вступают в реакцию с гидразином и его производными. Из н.бутилового эфира ди-н.бутилтиоборной кислоты и гидразина или фенилгидразина получены соответственно 1,2-ди-(ди-н.бутилборил)гидразин (V) или 1-фенил-2-(ди-н.бутилборил)-гидразин (VI)

$$2(n\text{-}C_4H_9)_2BSC_4H_9\text{-}n + H_2N—NH_2 = \underset{(V)}{(n\text{-}C_4H_9)_2BNH—NHB(C_4H_9\text{-}n)_2} + 2n\text{-}C_4H_9SH$$

$$(n\text{-}C_4H_9)_2BSC_4H_9\text{-}n + H_2N—NHC_6H_5 = \underset{(VI)}{(n\text{-}C_4H_9)_2BNH—NHC_6H_5} + n\text{-}C_4H_9SH$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **н.Пропиловый эфир ди-н. пропилтиоборной кислоты.** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и вводом для азота, помещалось 18,5 *г* (0,13 *мол*) три-н.пропилбора с т. кип. 42—44° (7 *мм*) и 4,2 *г* (0,13 *мол*) порошкообразной серы. Смесь при интенсивном перемешивании нагревалась на металлической бане при 180° (в бане) до полного растворения серы. Затем раствор нагревался при 140—145° в течение 3,5 час. Продукты реакции перегонялись из колбы Кляйзена, а затем фракционировались с применением насадки Гемпеля. Получено: 1) 5,4 *г* исходного три-н.пропилбора; 2) 8,6 *г* (38%) н. пропилового эфира ди-н. пропилтиоборной кислоты с т. кип. 77,5—78,5° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4546; d_4^{20} 0,8241; найдено %: C 62,55; H 12,15; S 18,07; B 6,47; $C_9H_{21}BS$. Вычислено %: C 62,79; H 12,32; S 18,63; B 6,28. 3) фракция с т. кип. 106—112° (7 *мм*) в количестве 4,0 *г*, которая не исследовалась. При кипячении смеси эфира с метиловым спиртом получен метиловый эфир ди-н. пропилборной кислоты с т. кип. 55,5—56° (44 *мм*); n_D^{20} 1,4023; d_{40}^{2} 0,7729 найдено %: B 8,64; $C_7H_{17}BO$. Вычислено %: B 8,45.

2. н. **Бутиловый эфир ди-н. бутилтиоборной кислоты.** Опыт проводился аналогично предыдущему. В реакцию взято 54,5 *г* (0,3 *мол*) три-н. бутилбора с т. кип. 87—89° (6 *мм*) и 9,6 *г* (0,3 *мол*) серы. После фракционной перегонки продуктов реакции получено: 1) 18,2 *г* исходного три-н. бутилбора; 2) 25,8 *г* (40,3%) н. бутилового эфира ди-н. бутилтиоборной кислоты с т. кип. 117,5—118,5° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4548; d_4^{20} 0,08367; найдено %: C 67,26; H 12,72; S 14,55; B 5,12; $C_{12}H_{27}BS$. Вычислено %: C 67,27; H 12,71; S 14,97; B 5,05; 3) фракция с т. кип. 127—136° (7 *мм*) 3 *г*, которая не исследовалась.

3. **Ди-н. пропилизобутиламинобор (II) $R n\text{-}C_3H_7$, $R'\text{-}i\text{-}C_4H_9$.** К 11,4 *г* (0,066 *мол*) н. пропилового эфира ди-н. пропилтиоборной кислоты добавлялись 4,5 *мл* (0,045 *мол*)

изобутиламина; происходило разогревание. Раствор кипятился 4 часа, после чего из смеси продуктов отгонялся пропилмеркаптан, а остаток фракционировался. Получено 8,8 *г* (79%) ди-н.-пропилизобутиламинобора в виде бесцветной жидкости с т. кип. 65,7—66,3° (7 *мм*); n_D^{20}1,4282; d_4^{20}0,7724;

Найдено %: C 69,74; H 14,18; B 6,59;
$C_{10}H_{24}BN$. Вычислено %: C 71,01; H 14,30; B 6,40.

4. **Ди-н.бутилфениламинобор** (II) R-*n*-C_4H_9, R′-C_6H_5. 7,0 *г* (0,033 *мол*) н. бутилового эфира ди-н.бутилтиоборной кислоты смешивались с 3,6 *г* (0,039 *мол*) анилина, наблюдалось сильное разогревание. Раствор нагревался 2 часа при 140—150°. Получены: *n*-C_4H_9SH и 6,7 *г* (95%) ди-н. бутилфениламинобора с т. кип. 138—139° (7,5 *мм*); n_D^{20}1,5001; d_4^{20}0,8808;

Найдено %: C 77,21; H 11,10; B 5,16;
$C_{14}H_{24}BN$. Вычислено %: C 77,43; H 11,14; B 4,98.

5. **N,N-ди-(ди-н.бутиборил)-1,6-диаминогексан** (III) R-*n*-C_4H_9. Смесь 13,3 *г* (0,062 *мол*) н. бутилового эфира ди-н. бутилтиоборной кислоты и 3,4 *г* (0,03 *мол*) гексаметилендиамина нагревали в течение часа при 160—180°. Получено 3,4 *г* н. бутилмеркаптана и 9,4 *г* (88%) N, N′-ди-(ди-н. бутилборил)-1,6-диаминогексана с т. кип. 155—156° (0,04 *мм*); n_D^{20}1,4568; d_4^{20}0,8183;

Найдено %: C 72,25; 72,43; H 13,78; 13,70; B 5,97; 6,05;
$C_{22}H_{50}BN_2$. Вычислено %: C 72,53; H 13,84; B 5,94.

6. **Ди-н.бутиламинобор** (IV) R-*n*-C_4H_9. В нагретый до 150° н. бутиловый эфир ди-н. бутилтиоборной кислоты (7,7 *г*, 0,036 *мол*) пропускался в течение 30 мин. аммиак. Получено 2,1 *г* бутилмеркаптана и 3,3 *г* (65%) ди-н.-бутиламинобора с т. кип. 55—55,5° (11 *мм*); n_D^{20}1,4278; d_4^{20}0,7655;

Найдено %: C 67,74; 68,00; H 14,37; 14,48; B 8,93; 8,33;
$C_8H_{20}BN$. Вычислено %: C 68,11; H 14,29; B 7,67.

Буз и Краус приводят для ди-н. бутилборамина т. кип. 100° (0,01 *мм*) [4].

7. **1,2-Ди-(ди-н.бутилборил)-гидразин** (V). Смесь 9,8 *г* (0,046 *мол*) н.бутилового эфира ди-н. бутилтиоборной кислоты и 0,73 *г* (0,023 *мол*) гидразина сначала нагревались при 150°, а затем полчаса при 180°. Получено 2,6 *г* н.бутилмеркаптана и 5,2 *г* (80,7%)1,2-ди-(ди-н.бутилборил)-гидразина с т. кип. 158—159° (7,5 *мм*); n_D^{20}1,4495; d_4^{20}0,8083;

Найдено %: C 68,70; 68,63; H 13,44; 13,60; B 7,66; 7,38;
$C_{16}H_{38}BN_2$. Вычислено %: C 68,60; H 13,67; B 7,73.

При взаимодействии эквимолекулярных количеств реагентов получается также (V).

8. **1-Фенил-2-(ди-н.бутилборил)гидразин** (VI). Смесь 8,86 *г* (0,08 *мол*) фенилгидразина и 15 *г* (0,08 *мол*) н.бутилового эфира ди-н.бутилтиоборной кислоты нагревалась 1,3 часа при 160—200°. Получено 2 *г* *n*-C_4H_9SH и 13,3 *г* (69,8%) 1-фенил-2-(ди-н.бутилборил) гидразина с т. кип. 103—104° (0,05 *мм*); n_D^{20}1,5132; d_4^{20}0,9150;

Найдено %: C 72,45; 72,67; H 10,58; 10,84; B 4,24; 4,03;
$C_{14}H_{25}BN_2$. Вычислено %: C 72,42; H 10,85; B 4,66.

Все полученные борорганические производные легко окисляются и гидролизуются. Все операции проводились в атмосфере азота.

ВЫВОДЫ

1. При 145° бортриалкилы реагируют с серой с образованием эфиров диалкилтиоборных кислот.
2. Эфиры диалкилтиоборных кислот реагируют с аминами с образованием N-замещенных диалкилборамина; при действии гексаметилендиамина они превращаются в N,N′(-ди-диалкилборил)-1,6-диаминогексаны, с аммиаком образуют диалкилборамины при действии гидразина тиоэфиры превращаются в 1,2-ди-(диалкилборил)гидразины.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Johnson, van Campen, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 121 (1938).
2. A. B. Burg, R. I. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3307 (1954).
3. A. B. Burg, F. M. Graber. J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1523 (1956).
4. R. Booth, E. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1415 (1952).

А. Т. БАБАЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и М. Б. НЕЙМАН

О РАВНОЦЕННОСТИ СВЯЗЕЙ АЗОТА В БРОМИСТОМ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИИ

Согласно современным представлениям, четыре связи азота в $(CH_3)_4NBr$, получающиеся в результате sp^3 гибридизации, равноценны. Это теоретическое представление может быть проверено методом меченых атомов. Такие опыты были поставлены Сыркиным с сотрудниками [1]. Эти авторы из $C^{14}H_3J$ и $(CH_3)_3N$ приготовили соль $(CH_3)_4NJ$ и подвергли ее термическому разложению при температуре 250°. Полученный при этом CH_3J содержал 25% исходной активности. Авторы сделали заключение, что четыре связи азота равноценны. Однако полученные ими результаты можно толковать иначе. Если одна из связей азота лишь незначительно отличается от других по своей энергии, то при высоких температурах может происходить «изомеризация». Так как в опытах Сыркина разложение соли производилось в течение длительного времени при высокой температуре, то полученный в цитированной работе результат можно трактовать либо как доказательство равноценности связей, либо как результат «изомеризации». Если связи четырехвалентного азота неравноценны, причем разница между энергиями связей достаточно велика, можно надеяться обнаружить их неравноценность, если производить все операции, связанные с получением и разложением соли при возможно более низкой температуре. Недавно появилась работа [2], в которой был описан новый метод разложения солей тетраметиламмония в растворе аммиака при —80°. Мы решили использовать этот метод для решения указанной задачи.

С этой целью мы приготовили $(C^{14}H_3)(CH_3)_3NBr$ по следующей схеме:

$$2C^{14}H_3OH + H_2SO_4 = (C^{14}H_3)_2SO_4 + 2H_2O;$$

$$(C^{14}H_3)_2SO_4 + KBr = C^{14}H_3Br + K(C^{14}H_3)SO_4;$$

$$C^{14}H_3Br + (CH_3)_3N = (C^{14}H_3)(CH_3)_3NBr.$$

Последняя операция производилась при —80°. К полученному продукту добавлялся металлический калий, из сосуда откачивался воздух и туда перегонялся аммиак. В растворе шла реакция: $(CH_3)_4NBr + 2K + NH_3 = CH_4 + (CH_3)_3N + KBr + KNH_2$. В течение недели смесь обесцвечивалась, что свидетельствовало об окончании реакции. Образовавшийся метан мы поглощали в ловушке с силикагелем, охлажденной жидким азотом. Реакционная смесь также охлаждалась жидким азотом, чтобы избежать улетучивания аммиака и других летучих продуктов.

Выделенный метан сжигался на CuO, и полученный CO_2 переводился в $BaCO_3$. Удельная активность последнего определялась при помощи торцевого счетчика. По полученным данным вычислялась удельная активность CH_4. Триметиламин с аммиаком переводились в хлориды, которые очищались перекристаллизацией. После разложения смеси хлоридов NaOH и сжигания триметиламина и аммиака получался CO_2, который также переводился в $BaCO_3$. По удельной активности последнего вычислялась удельная активность триметиламина.

Таблица

Удельная активность продуктов (в μCu/*мМ*)

$(CH_3)_4NBr$	CH_4	$(CH_3)_3N$
0,65	0,15	0,51
0,65	0,14	0,51
0,64		
Среднее 0,65	0,15	0,51

Результаты наших опытов сведены в таблицу.

Как видно из таблицы, выделившийся при разложении четвертичной соли метан содержит 23%, а триметиламин 78% активности. Таким образом, наши опыты, проведенные при —80°, подтверждают выводы работы [1] и общепринятые представления о равноценности связей четырехвалентного азота.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод проведения синтеза тетраметиламмонийбромида и его разложения в растворе жидкого аммиака при низкой температуре.
2. При помощи $C^{14}H_3Br$ показано, что четыре связи азота в тетраметиламмонийбромиде равноценны.

Институт химической физики
Академии наук СССР и
Институт органической химии
Академии наук АрмССР

Поступило
20.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Назарова, М. Г. Ширмазан и Я. К. Сыркин, Докл. АН СССР 90, 1045 (1953).
2. D. A. Hazlenurst, A. K. Holliday, G. Pass, J. Chem. Soc. 1956, 4653.

В. А. КЛИМОВА и К. С. ЗАБРОДИНА

МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ МЕТОДОМ ОКСИМИРОВАНИЯ

Солянокислый гидроксиламин давно применяется для количественного определения карбонильной группы [1]:

$$RCOR' + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow RR'C = NOH + H_2O + HCl.$$

В литературе описано несколько макрометодов определения альдегидов и кетонов оксимированием, в которых реакцию предложено проводить в присутствии органического основания, как, например, пиридина [2], N-диэтиламиноэтанола [3] и октадецениламина [4].

Предлагаемый метод микроопределения карбонильной группы основан на оксимировании солянокислым гидроксиламином в присутствии триэтаноламина, нейтрализующего соляную кислоту, выделяющуюся во время реакции. Избыток триэтаноламина определяют титрованием соляной кислотой, употребляя в качестве индикатора бромфеноловый синий. Для установления более четкого конца титрования добавляют раствор хлорида натрия. Метод может быть применен для определения альдегидов, а также кетонов, имеющих рядом с карбонильной группой метиленовые группы с подвижными водородами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакционный раствор приготовляют следующим образом: 0,7 *г* солянокислого гидроксиламина растворяют в 10 *мл* воды, прибавляют 0,5 *г* триэтаноламина, после чего объем раствора доводят до 100 *мл* 96%-ным этиловым спиртом. Индикатор готовят растворением 0,1 *г* бромфенолового синего в 100 *мл* 20%-ного этилового спирта.

Методика определения. В коническую колбу емкостью ~100 *мл* с пришлифованной пробкой наливают из бюретки 5 *мл* реакционного раствора, а затем в нее помещают навеску анализируемого вещества (5—10 *мг*). Содержимое колбы перемешивают

Таблица

Вещество	Содержание CO-групп в %		
	вычислено	найдено	разность
Ванилин	18,41	18,45 18,28	+0,04 —0,13
Гелиотропин	18,66	18,82 18,68	+0,16 +0,02
Коричный альдегид	21,20	21,02 20,96	—0,18 —0,24
m-Нитробензойный альдегид	18,53	18,72 18,69	+0,19 +0,16
Салициловый альдегид	22,94	22,85 23,16	—0,09 +0,22
Цитраль	18,40	18,16 18,43	—0,24 +0,03
Метилэтилкетон	38,85	38,67 38,55	—0,18 —0,30
Гексен-1-он-5	28,54	28,43 28,26	—0,11 —0,28
2,3-Диметилгептен-2-он-6	19,98	19,94 19,84	—0,04 —0,14
Фенилацетон	20,88	20,64 20,58	—0,24 —0,30
Циклогексанон	28,54	28,63 28,52	+0,09 —0,02
Транс-α-декалон	18,40	18,48 18,57	+0,08 +0,17

так, чтобы навеска растворилась, и оставляют стоять 30 мин. при комнатной температуре. Подобным же образом ставят контрольный опыт. Перед началом титрования в контрольный опыт прибавляют пипеткой 2 *мл* насыщенного водного раствора хлорида натрия и 3 капли индикатора, после чего раствор титруют 0,02 *N* водной соляной кислотой до голубовато-зеленой окраски. Аналогично титруют опыт с навеской. Чтобы можно было сравнить окраску контрольного опыта и опыта с навеской, в

колбу с навеской перед концом титрования добавляют такой объем дистиллированной воды, который приблизительно равен разнице между объемом соляной кислоты, затраченной на титрование контрольного опыта (*а мл*) и опыта с навеской; после этого продолжают титрование до окраски контрольного опыта (*б мл*).

Вследствие того, что pH дистиллированной воды значительно выше, чем pH раствора в конце титрования, в отдельной пробе определяют количество соляной кислоты, идущее на титрование 20 *мл* воды в присутствии 3 капель бромфенолового синего; на основании этого вычисляют поправку (*в* в *мл*) на объем воды, добавленной в опыт с навеской.

Титрование проводят при рассеянном дневном свете в колбах из одинакового стекла.

Расчет содержания карбонильной группы производят по формуле

$$\% \text{ CO - группы} = \frac{28{\cdot}01\, n\,(а - б + в)\cdot 100}{m};$$

где n — нормальность соляной кислоты; m — навеска в миллиграммах.

В таблице даны результаты анализа альдегидов и кетонов предложенным методом.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод микроопределения альдегидов оксимированием солянокислым гидроксиламином в присутствии триэтаноламина.
2. Показана возможность определения этим методом кетонов, имеющих рядом с карбонильной группой метиленовые группы с подвижными водородами.
3. Точность метода $\pm 0{,}3\%$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Brochet, R. Cambier, Compt. rend. **120**, 449 (1895).
2. W. M. D. Bryant, D. M. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 57 (1935).
3. G. Desseine, Bull. Soc. chim. France [5] **12**, 967 (1945).
4. L. D. Metcalfe, A. A. Schmitz, Analyt. Chem. **27**, 138 (1955).

М. Д. СИНИЦЫНА, Г. М. ЖАБРОВА, С. З. РОГИНСКИЙ и В. А. ГОРДЕЕВА

ЭМАНИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ КАК ХАРАКТЕРИСТИКА УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

При топохимических процессах происходят изменения структуры и удельной поверхности твердых тел, связанные с химическими превращениями и возникновением новой фазы. Характер этих изменений зачастую определяется условиями проведения топохимического процесса: температурой, скоростью процесса, отводом образующихся газообразных продуктов и т. д.

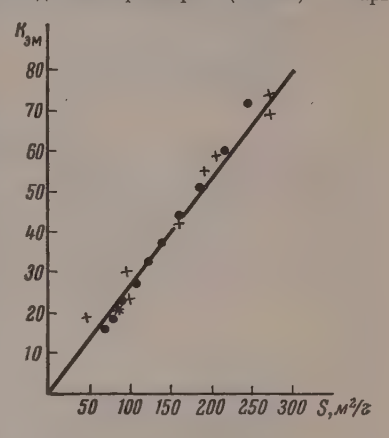
Для изучения изменений структуры и удельной поверхности при топохимических процессах нами был применен эманационный метод, причем в качестве источника эманации использовался азотнокислый раствор радиотория. В предыдущем исследовании [1] эманационный метод был применен для изучения топохимических процессов разложения карбонатов и гидроокисей магния и цинка; в качестве индицирующего элемента был использован радий, генерирующий эманацию радия (радон). Однако методика работы с радием, отличаясь большой чувствительностью, требовала прерывания исследуемого процесса для отбора пробы и накопления радона. Замена радия радиоторием, образующим при последовательном радиохимическом превращении торон, обладающий малым периодом полураспада, дает возможность непрерывных измерений [2, 3]. Поэтому представляло интерес детально исследовать одну из изученных ранее систем с применением радиотория.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроокись магния приготовлялась осаждением раствора азотнокислого магния раствором щелочи с последующей тщательной отмывкой дистиллированной водой. Радиоторий вводился в гидроокись магния путем пропитки ее суспензии раствором азотнокислого радиотория. Пропитанная суспензия выпаривалась на водяной бане до консистенции пасты, удобной для таблетирования. Таблетки гидроокиси магния высушивались при температуре 100° и выдерживались в течение 25—30 дней для уста-

новления радиохимического равновесия. При операциях пропитки и выпаривания, очевидно, происходило осаждение четырехвалентного иона тория на частицах гидроокиси магния. Из литературных данных [4] известно, что кристаллографические структуры двуокиси тория и окиси магния близки, причем в известных условиях возможно образование тората магния. Это дает основание, в согласии с Ягитчем [5], предполагать гомогенное распределение ионов радиотория в гидроокиси магния в виде твердого раствора.

Для изучения процесса дегидратации образец гидроокиси магния с введенным радиоторием помещался в кварцевый прибор, вставленный в электропечь, снабженную терморегулятором. Через прибор пропускалась струя сухого воздуха, скорость которой подбиралась таким образом, чтобы сохранялась максимальная активность выделяющегося торона при данной длине пути до электрометра (СГ-1М). Пары воды, образующиеся при дегидратации, вымораживались в ловушке, погруженной в твердую двуокись углерода, после чего струя воздуха с тороном пропускалась через хлоркальцевые осушители. Электрометр предварительно калибровался по эталону радиотория при тех же условиях. Глубина дегидратации определялась весовым методом. Удельная поверхность исследуемых образцов гидроокиси и окиси магния определялась из изотерм адсорбции паров н.гептана при 18° по БЭТ.



Зависимость коэффициента эманирования по торону, измеренного при комнатной температуре, от величины удельной поверхности препаратов (в $м^2/г$):

* — образец исходной гидроокиси магния; ● — образцы гидроокиси магния на различных стадиях разложения при 320°; + — образцы окиси магния, полученные дегидратацией гидроокиси при различных температурах

В ходе дегидратации гидроокиси магния, проводимой в широком интервале температур (320—1080°), непрерывно измерялась эманирующая способность. Полученные кинетические кривые: эманирующая способность — время характеризовались при низких температурах (320—350°) плавным ходом. В конце дегидратации наблюдалось значительное замедление выделения торона, сопровождающееся на значительных глубинах превращения (свыше 90%) некоторым уменьшением эманирующей способности. При более высоких температурах (450° С и выше) на кинетических кривых изменения эманирующей способности со временем появлялся четко выраженный максимум. Положение максимума соответствовало высокой степени превращения гидроокиси в окись. Характерный вид кинетических кривых изменения эманирующей способности в ходе исследуемой топохимической реакции обусловлен сочетанием дегидратации, приводящей к увеличению удельной поверхности с термическим спеканием. Следует отметить отсутствие каких-либо максимумов или минимумов радиоактивности в начале кинетических кривых на малых степенях превращения.

Представляло интерес выяснить также зависимость коэффициента эманирования, измеренного при комнатной температуре, от величины удельной поверхности как при практически полном превращении гидроокиси в окись (при различной температуре процесса дегидратации), так и при различной глубине превращения (при постоянной температуре дегидратации). Эта зависимость является линейной, как это явствует из фигуры. Любопытно, что точки, соответствующие образцам гидроокиси различной степени дегидратации и образцам окиси магния, полученным при практически полной дегидратации, проведенной в широком диапазоне температур, практически укладываются на одну и ту же прямую. На эту же прямую ложится точка, соответствующая исходному образцу неразложенной гидроокиси магния. Линейная зависимость коэффициента эманирования (измеренного при комнатной температуре) образцов гидроокиси и окиси магния от величины удельной поверхности представляет большой интерес. Причины ее еще не совсем ясны, особенно если учесть, что размер частиц исходной гидроокиси магния и окиси магния, полученной дегидратацией при высоких и низких температурах, весьма различен. Это заставляет полагать, что, по-видимому, при комнатной температуре отвод торона происходит в основном от поверхностного слоя частиц гидроокиси и окиси магния, в котором однотипно распределены ионы радиотория. Очевидно, что проницаемость поверхностного слоя одинакова для всех исследуемых нами образцов. Напомним, что, согласно ранее полученным данным по радону [1], аналогичный тип зависимости между коэффициентом эманирования и величиной удельной поверхности наблюдается также и для системы карбонат магния — окись магния. Вероятно, две упомянутые системы не являются единственными, для которых может иметь место линейная зависимость между коэффициентом эманирования и удельной поверхностью.

Полученная зависимость показывает возможность замены для определения величины удельной поверхности сравнительно громоздких и сложных сорбционных измерений измерением коэффициента эманирования при комнатной температуре, отличающимся большой простотой. Однако предварительно для каждой системы нужно построить по нескольким экспериментальным точкам калибровочную прямую: коэффициент эманирования — удельная поверхность.

ВЫВОДЫ

1. Установлена линейная зависимость эманирующей способности по торону гидроокиси и окиси магния от величины удельной поверхности.

2. Эта зависимость, справедливая, по-видимому, и для некоторых других систем, указывает на возможность замены сорбционных измерений определением коэффициента эманирования.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
28.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Жаброва, М. Д. Синицына и С. З. Рогинский, Докл. АН СССР, 117, 255 (1957).
2. Сб. практических работ по радиохимии, под редакцией И. Е. Старика, А. Н. Мурина, А. П. Ратнера.
3. H. Kaiser, Z. Elektrochem. 1358, 601 (1954).
4. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie Thorium und isotope, 44, 1955.
5. R. Jagitsch, Z. physik. Chem. B 181, 215 (1937).

В. В. КОРШАК, А. М. ПОЛЯКОВА, В. Ф. МИРОНОВ и А. Д. ПЕТРОВ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛ- И АЛЛИЛПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Исследование полимеризации триалкилвинилсиланов ($R_3SiCH{=}CH_2$), где $R{=}CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7 и n-C_4H_9, показало [1,2], что в присутствии перекиси трет. бутила под давлением 6000 *атм* они образуют сравнительно низкомолекулярные полимеры в

Таблица 1

Полимеризация металлорганических мономеров при 120° в течение 6 час.

№ по пор.	Формула мономера	Продукты полимеризации: характеристика полученного полимера	молекуляр. вес.* (средний)	коэффиц. полимеризации	выход полимера в %	Примечание
1	$(CH_3)_3SiCH=CH_2$	Бесцветное вязкое масло	1173	12	73	
2	$(CH_3)_3C-CH=CH_2$	То же	771,4	9	1,9	
3	$(CH_3)_3SiCH_2-CH=CH_2$	Бесцветное масло	1027	9	14,4	
4	$(CH_3)_3C-CH_2-CH=CH_2$	То же	660,2	6,7	3,2	
5	$(CH_3)_3GeCH=CH_2$	» »	747	5	35,1	
6	$(CH_3)_3GeCH_2-CH=CH_2$	» »	560	3,5	34	Полимер был получен ранее [3]
7	$(C_2H_5)_3SnCH=CH_2$	» »	703,7	3	31	
8	$(C_2H_5)_3SnCH_2-CH=CH_2$	Не полимеризуется				
9	$(CH_3)_3SnCH_2-CH=CH_2$	То же				
10	$(C_2H_5)_2Ge(CH=CH_2)_2$	Бесцветное стекло	Трехмер		~100	

* Молекулярный вес определялся криоскопическим методом в бензоле.

Таблица 2

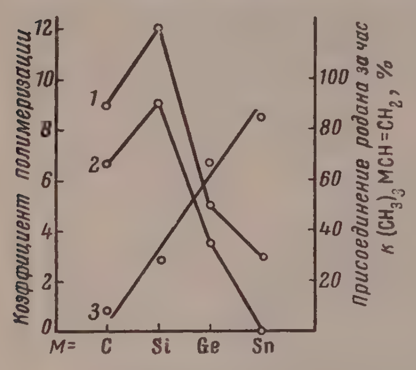
Сополимеризация металлорганических мономеров при 120° в течение 6 час.

№ опыта	Состав реакционной смеси *			Давление в *атм*	Продукты полимеризации								
	металлорганический мономер (I)	углеводородный мономер (II)	соотношение мономера (I) и (II) в *мол*		$[\eta]$*** 100 *мл/г*	молекулярный вес (средний)	элементарный состав сополимеров в %						*n/m* ****
							найдено				вычислено по % Ge или Sn		
							C	H	Ge	Sn	C	H	
1	Триметилаллилгерманий $(CH_3)_3GeCH_2—CH=CH_2$	Стирол	1 : 5	6000	0,336		91,04 91,86	7,80 8,01	1,12 0,92		91,22	8,00	69
2	Триметилаллилгерманий	Стирол	1 : 5	1	0,343		91,22 91,55	8,05 8,22	0,69 0,50		91,65	7,76	116
3	Триметилаллилгерманий **	Метилметакрилат	1 : 2,4	6000	1,54		59,23 59,17	7,98 7,97	1,40 1,26		59,58	8,09	53
4	Триметилаллилолово —$(CH_3)_3SnCH_2—CH=CH_2$	Метилметакрилат	1 : 2,24	6000		1133	56,39 56,63	8,06 7,97		9,87 10,02	55,99	7,86	~10
5	Триметилаллилолово	Метилметакрилат	1 : 2,24	1		811	54,83 54,80	7,75 7,54		12,45 12,73	54,81	7,80	~7

* Концентрация инициатора перекиси третичного бутила-1, мол. %.
** Опыт 3 проводился ранее.
*** Вязкость измерялась при 20° в толуоле.
**** *n/m* — соотношение числа звеньев углеводородного и металлорганического мономеров в сополимере.

виде густых смазок с коэффициентом полимеризации 12—18. Еще менее склонными к полимеризации оказались триалкилаллилсиланы ($R_3SiCH_2CH{=}CH_2$). Нами было обнаружено также, что триалкилаллилгерманы по своей способности к полимеризации мало отличаются от аллилсиланов аналогичного строения [3].

Малая склонность винилсиланов к полимеризации объяснялась рядом авторов дезактивирующим действием атома кремния [4,5]. Однако Каназаши [6] считает, что существенное препятствие к полимеризации оказывает группа — SiR_3, вызывая пространственные затруднения. Поэтому представлялось интересным исследовать сравнительную способность к полимеризации соединений общего типа: $R_3MCH{=}CH_2$ и $R_3MCH_2—CH{=}CH_2$, где $M = C$, Si, Ge, Sn, а $R = CH_3$ и C_2H_5. Полимеризация этих соединений осуществлялась под давлением 6000 *атм* в присутствии перекиси третичного бутила в строго одинаковых условиях [7]. Полученные результаты представлены в табл. 1.



Коэффициенты полимеризации: для $(TH_3)_3MCH{=}CH_3$ (*1*); для $(CH_3)_4MCH_2{=}CH_2$ (*2*); *3*=скорость присоединения родана

Как видно из табл. 1, триметилвинил- (№ 1) и триметилаллилметан (№ 3) по склонности к полимеризации уступают соответствующим винил- и аллилсиланам (№ 2, 4). Следовательно, объем R_3M-группы и возможные пространственные затруднения, вызываемые ею, в данных случаях не играют главной роли. В то же время при изменении центрального атома M от Si к Ge и Sn склонность к полимеризации алкенов заметно падает. Сопоставление реакционной способности непредельных соединений элементов IV группы в ионных реакциях присоединения и в радикальной полимеризации показывает, что в ионных реакциях эти соединения проявляют повышающуюся способность в порядке — C<Si<Ge<Sn, тогда как склонность тех же соединений к радикальной полимеризации возрастает в обратном порядке — Sn<Ge<C<Si (см. график). Следовательно, среди исследованных нами структурно подобных соединений элементов IV группы наибольшей склонностью к полимеризации обладают алкенилсиланы. Таким образом при полимеризации не наблюдается дезактивирующего действия атома кремния по сравнению с атомом углерода в структурно подобных олефинах. Необходимо отметить также, что триалкилаллилстаннаны, не полемиризуясь сами, способны к образованию полимеров с метилметакрилатом (табл. 2). Получены также продукты сополимеризации триметилаллилгермания со стиролом.

ВЫВОДЫ

Исследовалась радикальная полимеризация некоторых непредельных соединений элементов IV группы. Склонность этих соединений к полимеризации падает в порядке Si>C>Ge>Sn.

Институт элементно-органических соединений
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 25.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и Г. И. Никишин, Ж. общ. химии 27, 2445 (1957).
2. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 980.
3. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР 112, 436 (1957).
4. С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, Ж. общ. химии 7, 2495 (1937); К. А. Андрианов, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, Труды конференции, вып. 2, стр. 16 и 19, Ленинград, 1958.
5. К. А. Андрианов и М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнеорганические соединения, Оборонгиз, 1949, стр. 34.
6. M. Kanasashi, Bull. chem. Soc. Japan 28, 44 (1955).
7. А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. В. Коршак, В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Докл. АН СССР 99, 785 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 1

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

О РЕАКЦИИ ПЕРЕАЛКИЛИРОВАНИЯ В РЯДУ АЛЮМИНИЙ- И БОРТРИАЛКИЛОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы нашли, что при нагревании триалкил- или триарилбора R_3B с триалкилалюминием $R_3'Al$ происходит реакция переалкилирования с образованием R'_3B, R_3Al и продуктов неполного переалкилирования исходного триалкилалюминия:

$$R_3B + R'al \rightarrow Ral + R_3'B,$$

где $al = {}^1/_3\ Al$; $R = n\text{-}C_4H_9$; $i\text{-}C_4H_9$, C_6H_5; $R' = CH_3$, C_2H_5.

В связи с высокой температурой реакции (120—180°) в некоторых случаях происходит в значительной степени отщепление олефина от образующегося R_3Al, приводящее к образованию соответствующих диалкилалюминийгидридов; так, при взаимодействии триизобутилбора с триэтилалюминием получены триэтилбор и диизобутилалюминийгидрид.

При постепенном нагревании до 180° смеси трифенилбора с двойным избытком триэтилалюминия в токе чистого азота медленно отгоняется триэтилбор (т. кип. 95—96°; d^{20}0,697; выход 95,8%); в остатке после отгонки в вакууме смеси $(C_2H_5)_2AlC_6H_5$ и $C_2H_5Al(C_6H_5)_2$ находится трифенилалюминий (т. пл. 232—235°). Из $(C_6H_5)_3B$ и $(CH_3)_3Al$ в тех же условиях образуется с 75%-ным выходом триметилбор (т. кип.—20°, аммиакат, т. пл. 56°). Эквимолекулярная смесь триметилалюминия и трибутилбора, нагретая до кипения, медленно выделяет триметилбор; образующийся трибутилалюминий содержит до 25% дибутилалюминийгидрида. При взаимодействии трибутилбора с триэтилалюминием образуется, кроме триэтилбора, смесь трибутилалюминия и дибутилалюминийгидрида, содержащая 50% последнего.

Л. И. Захаркин и *О. Ю. Охлобыстин*

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 9.IX.1958

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

ОБЪЯВЛЕНИЕ

Отделение химических наук Академии наук СССР совместно с Государственным комитетом Совета Министров СССР по химии и Московским государственным университетом намечает в июне 1959 г. провести в Москве XI Всесоюзную конференцию по высокомолекулярным соединениям, посвященную основным вопросам переработки и применения полимерных материалов.

Предполагаемая тематика сообщений на секциях:

1. Антикоррозийные материалы
2. Диэлектрики
3. Каучук и резина
4. Химические волокна
5. Полимерные материалы в строительстве
6. Методы испытания полимерных материалов
7. Переработка пластмасс
8. Полимерные материалы в машиностроении
9. Пленки, консервация, упаковка

Лица и организации, желающие принять участие в Конференции, должны до 15 февраля 1959 г. представить тезисы в объеме до 3 стр. печатного текста (через 2 интервала) в Оргкомитет XI Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям по адресу: Москва, В-71, Ленинский проспект, д. 14, Отделение химических наук АН СССР.

Сообщения на секциях должны быть рассчитаны на 10—15 минут.

ОРГКОМИТЕТ

Цена 15 руб.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи на русском и английском языках; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 *см* с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа — 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журналов должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отдельных листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 50 оттисков своей работы.